



TITLE:

微小エアロゾル粒子の測定と粒度
分布法則とに関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

高橋, 幹二

CITATION:

高橋, 幹二. 微小エアロゾル粒子の測定と粒度分布法則とに関する研究.
京都大学, 1967, 工学博士

ISSUE DATE:

1967-11-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r1108>

RIGHT:

微小エアロゾル粒子の測定と 粒度分布法則に関する研究

昭和42年4月

高橋 幹 二

微小エアロゾル粒子の測定と 粒度分布法則とに関する研究

昭和42年4月

高 橋 幹 二

本研究の終局的目標は、エアロゾル粒子の粒度分布変化における普遍的法則を明らかにし、その工学的応用の基礎を確立することである。

この問題についてのアプローチは、①理論的研究、②自然界エアロゾル粒子の実測調査、③実験的研究、の三つの方向からなされなければならないが、本論文は、①、③からの研究を主とし、②については、これが事例研究、ないし目的研究の性格を備え、基礎的研究が確立された後にはじめて展開されるべきものであるので、こゝでは他の研究者によってえられた資料を参照し、検討を加えるに止どめた。①の方向からの研究は、近來、高速電子計算機によってその数値計算が可能となったため急速な進歩をとげてきたが、③については、まだ粒度分布測定的一般的方法が確立されていないため、その研究はほとんど皆無の状態である。したがって、実験的研究を推進するため、ひいては、本研究全体の発展のためには、まず第一に粒度分布変化の測定法が確立されなければならない。

以上の観点から、本論文では、まず第Ⅱ章において、光散乱法の利用による多分散エアロゾル粒子の粒度分布測定、粒子数濃度測定の簡便法を提案し、第Ⅲ章で、ガスによってラベルされたエアロゾル粒子の粒度分布その他の基本的事項を、拡散チューブ法によって測定する方法について研究した。ついで第Ⅳ章において、本論文の最終的目標である粒度分布変化について理論的究明を試み、二、三の新らしい成果をえたが、さらにこれを前章までにえた種々の測定結果にもとづいて検証し、その比較検討を行なった。

本論文に述べた研究成果は、本研究の終局的目標からすれば必ずしも十分ではないが、あわせていくつかの問題点を新たに提示することもできたので、この課題における今後の研究の推進のための一助となるとも考え、一応のしめくゝりとしてこゝにとりまとめることにした。

目 次

I 序論	1.1
1.1 エアロゾル粒子の基本的性質	1.1
1.2 エアロゾルに関する衛生工学的諸問題	1.2
II 光散乱法による多分散微小エアロゾル粒子の測定に関する研究	2.1
2.1 概説 — コロイド粒子による光散乱	2.1
2.2 粒度分布の測定	2.5
2.2.1 光散乱の粒径測定への応用	2.5
2.2.2 多分散微小エアロゾル粒子の粒度分布測定法	2.8
2.2.2.1 偏光比, 非対称度の数値計算	2.8
2.2.2.2 粒度分布の推定法	2.9
2.2.2.3 実験装置および実験法	2.10
2.2.2.4 実験結果および考察	2.14
2.3 粒子数濃度の測定	2.15
2.3.1 光散乱の粒子数濃度測定への応用	2.15
2.3.2 濁度測定による多分散微小エアロゾル粒子の粒子 数濃度測定	2.16
2.3.2.1 測定法および散乱断面積の数値計算	2.16
2.3.2.2 実験装置および実験法	2.17
2.3.2.3 実験結果および考察	2.17
2.4 結語	2.20
参考文献	2.20
図, 写真	2.24
III 拡散チューブ法によるガスおよびエアロゾル粒子混合物の性状 解析に関する研究	3.1
3.1 概説	3.1
3.1.1 ガスのエアロゾル粒子への沈着	3.1
3.1.2 拡散チューブ法の理論と応用	3.2
3.2 ガスでラベルされたエアロゾル粒子の測定	3.4

3.2.1	粒度分布測定	3.4
3.2.2	単分散粒子の粒子数濃度測定	3.5
3.2.3	単分散粒子へのガス沈着量の測定	3.6
3.2.4	実験装置および実験法	3.7
3.2.5	実験結果と考察	3.9
3.3	結語	3.11
	参考文献	3.11
	図, 写真	3.14
IV	エアロゾル粒子の粒度分布法則に関する研究	4.1
4.1	概説	4.1
4.1.1	粒度分布法則に関する一般的考察	4.1
4.1.2	粒度分布法則に関する従来の研究	4.2
4.2	第一期平衡分布	4.6
4.3	第二期平衡分布	4.7
4.3.1	粒度分布変化の数値計算	4.7
4.3.2	自己保存関数の数値計算	4.12
4.3.3	粒度分布変化に関する実験	4.13
4.3.4	次元解析による平衡粒度分布の検討	4.16
4.3.5	平衡粒度分布関数と自己保存関数	4.18
4.4	結語	4.19
	参考文献	4.21
	図	4.23
V	結論	5.1
	付録	付1

I 序論

1.1 エアロゾルの基本的性質

エアロゾル (Aerosol) とは、分散相は固体または液体の粒子からなり、分散媒は気体からなるコロイド系である — と定義することができる。このような状態は、物質の存在状態としては決して安定なものではなく、むしろ、発生してから他の状態に移り変わるまでの過渡的なものとして取扱うのが普通である。

コロイド系の性質は、その分散相と分散媒との種類によって決まるが、コロイド系としてこれまで広く研究対象とされてきた液体コロイドとエアロゾルとの物理的性質の最も大きな相違は、その分散媒の物理的諸性質（比重、粘性、電気抵抗など）の違いによるもので、エアロゾルでは、粒子の運動はより活ばつており、その性状はより不安定である。また、一般にわれわれが関心をもつようなエアロゾルにおいては、分散媒の性質にはいちじるしい相違はないので、エアロゾルとしての特性は、もっぱら分散相である粒子の諸性質によって決まる。粒子の形、粒径、比重、濃度などの諸因子のうち、その物理的挙動に支配的效果を及ぼすのは、粒径（粒度分布）と濃度とである。とくに、微小粒子においては、形状に起因する特性は、特別の場合を除いてはほとんど問題とならない。また、比重もせいぜい $0.5 \sim 10$ の範囲にあり、これもまた、とくに微小粒子の場合には、その影響は小さい。これに対して、粒径や濃度は、その分布する範囲が極めて広く、したがって、この因子の差異が粒子の物理的挙動の差をいちじるしくする。いま、粒径についてみると、その下限は分子またはイオンの大きさに近い $1 \text{ m}\mu$ のオーダーであり、また、上限はおおよそ 1 mm 程度としてよいので、その分布範囲は 10^4 オーダーに及ぶ。粒子数濃度についてみても、自然界で清浄といわれる大気内の微小粒子の 10^3 cm^{-3} 程度から、実験室内で比較的安定な状態で発生できる最高濃度の 10^8 cm^{-3} に及ぶまで、これもまた 10^5 オーダーにわたる。すなわち、粒度分布と粒子数濃度とは、そのエアロゾル粒子の物理的挙動の集約的表現であり、この二つの因子を知ることが、エアロゾル粒子の発生後の履歴を明らかにすることに通じるともいえる。

また、とくに微小エアロゾル粒子を問題とする場合に注目すべき特質は、その粒径が、分散媒である気体分子の平均自由行程の大きさ、あるいは、可視光線の波長の範囲にまたがる領域内に存在することである。このことは、エアロゾル粒子の物理化学的、あるいは光学的性質を考えると、この領域内外ではその取扱いを変えなければならないことを示している。

エアロゾルは、その性状を最もよく表わすような特質に着目して、いくつかの種類に分類することができる。古くから行なわれている分類法は、主としてその生成過程および物理化学的性質に着目したもので、こうした分類法によるとエアロゾルはつぎのように分けられる。

①粉塵 (Dust) : 固形物が、その化学的組成が変わらないまま、形および大きさのみが変わって粒状になったもので、粉砕、爆破、研磨、穿孔など、主として物理的破碎過程で生じる。球状、針状、薄片状など、形、大きさとも一般に不均一である。粒径は 0.05μ 以上、密度は $1 \sim 10$ である。

②フューム (Fume) : 爆発、燃焼など、急激な物理的、化学的作用によって生じるもので、粒子の性状は生成時の条件によって異なるが、大きさは $0.001 \sim 1 \mu$ 、密度は $1.2 \sim 10$ であり、形も一般に比較的均一であるが、鎖状やフロック状のものも多い。金属酸化物などはこの例である。

③煙 (Smoke) : 燃焼の場合に生じるいわゆる“煙”に類するもので、一般に有機物を含む有色性の粒子である。大きさや粒子としての物理的性質はフュームに似たところが多いが、化学的性質に特色のあるのが普通である。粒径は $0.001 \sim 0.5 \mu$ 、密度は $1 \sim 4$ であり、フロック状のものも多い。

④ミスト (Mist) : 一般には微小な液体粒子で、普通の空気中では、空気中に浮遊する粒子が合体して 100μ になると滴となって落下する。粒径は $0.01 \sim 100 \mu$ 、密度は $1 \sim 10$ で、形状は一般に球形である。

この他、通俗的呼称である“スモッグ (煙霧, Smog)”や、英国の Beaver 委員会が分類したように、Grit, Dust, Fume などに分類する方法もあるが一般的ではない。また、気象学の分野では、粒径によって、Aitken Particle ($0.001 \sim 0.1 \mu$)、Large Particle ($0.1 \sim 1 \mu$)、Giant Particle ($1 \sim 10^3 \mu$) の呼称があり、地表降下物について広く用いられている。

エアロゾル粒子の動力学的性質のうち、重力沈降速度、ブラウン運動による拡散係数、同じく凝集定数などの計算値図およびこれらの総括表を論文末の付録 I に示す。

1.2 エアロゾルに関する衛生工学的諸問題

衛生工学の分野におけるエアロゾルに関する問題は、人体に直接または間接的に有害なエアロゾルの危険度の評価と、そのコントロールについての問題であるということができる。かつては、ある特殊な労働環境における、特殊な条件の場合にしか、衛生工学的には問題とならなかったようなこれらの問題は、現在では、労働環境全般における、あるいは

生活環境全般における公害問題として対処しなければならなくなっており、また、学問的分野においても、衛生工学の一分野にとどまらない広範な問題を含んでいる。

原子力産業にともなう放射線衛生工学、ないしは、保健物理学的諸問題に例をとってみても、つぎのような諸問題が緊急に解決されなければならない。

①まず、原子力産業の過程で生成される有害エアロゾル粒子の性状が明らかにされなければならない。すなわち、特殊な化学処理過程や高温下における核燃料、核分裂生成物、その他放射性物質のエアロゾル化の過程と生成物の状態が知られなければならない。

②エアロゾルの労働環境や大気中への放出後の性状の変化が明らかにされなければならない。すなわち、エアロゾルは、元来不安定なものであり、また、ガス体とも比較的容易に、かつ速い速度で合体または反応し、したがって、エアロゾルが発生後、人体になんらかの影響を及ぼすようになるまでの過程で、おそらく、大きな性状の変化があろうからである。これらの問題には、粒子間の凝集、粒子の拡散、沈着などの問題も含まれる。

③エアロゾル発生の効果的な抑制とその効率的な除去、浄化手段に関する研究がなされなければならない。とくに、多くの放射性物質の毒性は、単位重量当りでは、これまでの他の有害物質に比し格段に大きいこと、また、その化学的処理による無害化が不可能なことから、技術的に全く新しい問題を含んでいる。

さて、このような諸問題を通じて、まず解決されなければならない問題がある。たとえば

④エアロゾル粒子の粒度分布および濃度の効果的な測定法の確立である。とくに、微量有害物質の危険度評価に当っては、その粒度を無視して、たとえばその重量濃度のみから評価することは、場合によっては全く無意味となるからである。

これらの諸問題は、エアロゾルを衛生工学的立場から取扱う場合、一般的な共通の問題でもある。とくに、サブミクロン(0.1~1 μ)粒子といわれる領域、あるいはそれ以下のこれに近い微小粒子は、動力学的にも重力沈降、拡散沈着など種々の卓越する現象の谷間にあり、したがって、体内への摂取率や種々の浄化手段による除去率についてみても、ある遷移的な領域に属し、衛生工学的にも多くの問題を含んでいる。本研究でとくに微小粒子を問題にしたのも以上の観点によるものである。

II 光散乱法による微小多分散エアロゾル粒子の測定

2.1 概説 — コロイド粒子による光散乱

エアロゾル粒子の物理的性状のうち、動力学的に最も支配的な二つの因子である粒度分布と粒子数濃度とを、粒子の状態を変えることなく、エアロゾルのまゝの状態で測定する方法としては、光散乱法、重力沈降法、静電集塵法、遠心力法などがあるが、とくに微小粒子については、現在のところ光散乱測定によるのが最も有効な方法である。幸いに、光散乱現象のうちのいくつかのものは、粒度分布、粒子数濃度の変化に極めて鋭敏で、また入射光の波長によっては、その変化の範囲も拡大させることができる。したがって、その適用範囲も、分子状態に近い微小粒子から数 10μ ていどまでの粒子に及ぼすことができる。また、このような光散乱測定は、粒子の連続的測定も可能にするなどの大きな利点も有している。

コロイド粒子の光散乱に関する研究は、1802年、Richterの金コロイド中の光行路の観察にはじまるといわれるが、その後、Tyndall, Rayleigh, Mie, Gans, Debye, LaMer, Heller, Zimm, Kerker らのすぐれた理論的、実験的研究によって発展させられてきた。また、Mie の理論は、その後のこの分野の研究の理論的基礎をなしており、Heller, Kerker らの研究をはじめとして、近来、コロイド粒子の光散乱に関する研究が実験的にめざましい発展をとげてきたのは、エレクトロニックスの進歩により、光散乱量の精密測定が可能になったことと、同時に、電子計算機により複雑なMieの理論式の数値的計算が可能になったこととによる。

光は、いうまでもなく電磁波であって、これがある媒質中を通過するときそこに振動電磁場を生ずる。光散乱はこのような場によって誘発された分子の振動極子が2次光源として作用することによって起こる — というのが Rayleigh¹⁾ によって提唱された光散乱に関する電磁波説である。これは、その後、Gans²⁾, Debye³⁾ らによって補足されたが、その厳密解はMieによって与えられている。

Mie⁴⁾は、Maxwell の電磁方程式を球形粒子に適用し、これを、粒子表面における電場、磁場およびエネルギーに関する連続条件のもとに解いて、つぎのような解をえた。

いま、半径 r の粒子に波長 λ の入射光があるとき、粒子からの距離 R (ただし $R \gg r$)、散乱角 θ (入射光の進行方向から測った角度) における散乱光強度 I_θ は次式で表わされる。

$$I_\theta = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 R^2} (i_1 + i_2) \quad (2.1)$$

$$i_1 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{ a_n \pi_n + b_n \tau_n \} \right|^2 \quad (2.2a)$$

$$i_2 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{ b_n \pi_n + a_n \tau_n \} \right|^2 \quad (2.2b)$$

ただし

$$a_n = \frac{S'_n(\beta) S_n(\alpha) - m S'_n(\alpha) S_n(\beta)}{S'_n(\beta) \Phi_n(\alpha) - m \Phi'_n(\alpha) S_n(\beta)}$$

$$b_n = \frac{m S'_n(\beta) S_n(\alpha) - S'_n(\alpha) S_n(\beta)}{m S'_n(\beta) \Phi_n(\alpha) - \Phi'_n(\alpha) S_n(\beta)}$$

ここに、

$$S_n(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi\alpha}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(\alpha)$$

すなわち、半奇数次の第1種球 Bessel 関数

$$C_n(\alpha) = (-1)^{n+1} \sqrt{\frac{\pi\alpha}{2}} J_{-(n+\frac{1}{2})}(\alpha)$$

すなわち、半奇数次の第1種球 Neuman 関数

$$\Phi_n(\alpha) = S_n(\alpha) - i C_n(\alpha)$$

$$\pi_n = \frac{1}{\sin \theta} P_n^1(\cos \theta)$$

$$\tau_n = \frac{d}{d\theta} P_n^1(\cos \theta)$$

ここに、 P_n' は n 次の Legendre 倍関数

$$\alpha = 2\pi r / \lambda$$

$$m = \text{屈折率}$$

$$\beta = m\alpha$$

i_1, i_2 はそれぞれ観測面に垂直および平行な直線偏光成分である。 a_n, b_n は α と m との、 π_n と τ_n とは θ の関数であるから、 i_1, i_2 は全体として α, m, θ の関数となる。

また、1コノ粒子による全散乱光量 S は、 I_θ を全立体角について積分して求められる。
すなわち、

$$S = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \} \quad (2.3)$$

であって面積の単位をもち、散乱断面積 (Scattering cross section) と呼ばれる。

また、これを粒子の投影面積で除したもの

$$K = S / \pi r^2$$

$$= \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \} \quad (2.4)$$

は無次元量であって散乱係数 (Scattering coefficient または Extinction coefficient) と呼ばれる。

以上の式は、屈折率が複素数で表わされるような吸収性粒子についても一般的に成り立つが、こゝでは、とくに断らない限り、以下では粒子は非吸収性、すなわち、屈折率は実数で表わされるものとする。

このように、粒子からの光散乱は、 α 、 m 、 θ の複雑な関数として表わされ、その数値計算は非常に複雑であるが、これまでいくつかの計算表が発表されている。そのうち比較的新らしいものを表 2.1 に示す。

粒径が波長に比して微小のときは、これらの式は簡単な近似式でおきかえることができる。すなわち、(2.2) 式が n に関して急速に収れんするからである。たとえば、(2.2) 式のうち、 a_n に関しては $n=2$ まで、 b_n に関しては $n=1$ のみをとれば、つぎに示すような Oster²⁶⁾ の近似式となる。

$$i_1 = \left| \frac{a_1}{2} + \frac{a_2 + b_1}{2} \cos \theta \right|^2 \quad (2.5a)$$

$$i_2 = \left| \frac{a_1}{2} \cos \theta + \frac{a_2}{2} \cos 2\theta + \frac{b_1}{2} \right|^2 \quad (2.5b)$$

ただし、
$$a_1 = 2\alpha^3 \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}$$

$$a_2 = -\frac{\alpha^5}{6} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 3/2}$$

$$b_1 = -\frac{\alpha^5}{5} (m^2 - 1)$$

なお、Oster の式では (2.5b) 式の右辺の b_1 の項で $1/2$ が脱落しているがこれは誤りである。

とくに、 a_1 のみをとれば

$$i_1 = \alpha^6 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (2.6a)$$

$$i_2 = \alpha^6 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \cos^2 \theta \quad (2.6b)$$

表 2.1 光散乱に関する基本的諸数値の計算成果 (文献 5) 参照)

計算値	m	α	$\theta(^{\circ})$	n	文 献
I, K	1.33, 1.44, 1.55 2.00	0.5~6.0 (15 の値)	0(10)180		6, 7
I, K	1.486	0.5(0.1)3.0	0(10)180		8
A_n, B_n, K	1.33	3.3~18.5	—		9
I, K	1.20	0.1(0.1)0.6(0.2) 1.2	20, 30, 40, 140, 150, 160		10
I, K	1.2, 1.33, 1.4, 1.44, 1.5, 1.6	1~4(多数), 5, 6, 8, 10(5)100(10) 200~400	90		11
I	1.33	4.8~15	30, 60, 120, 150		12
I	1.33	6.8, 10(5)40	0(1)10(10) 180		13
I	1.20, 1.33, 1.44	20, 30, 40, 60, 80, 100, 200, 400	0(0.2)1, その他		14
I	2.00	1.30~280(12 の値)	90		15
π_n, τ_n	—	—	0(25)180	1(1)32	16
I	2.00	1.3~12.5	40		17
S	1.05(0.05)1.30	0.2(0.2)7.0(1.0) 15.0, その他	—		18, 19
A_n, B_n	—	—	—		20
I	1.33	5.5~18.5	0(10)180		21
K	1.05(0.05)1.30 1.33, 1.40, 1.45 1.50~2.00	0(0.2)40	—		22
I	1.05(0.05)1.30	0.2(0.2)7.0(1.0)15.0	45, 135		23
I	—	—	90		24
μ_n, T_n	—	—	0(1)180	1~43	25

註)

$$A_n = \frac{2n+1}{n(n+1)} a_n, \quad B_n = \frac{2n+1}{n(n+1)} b_n$$

$$H_n = \frac{2n+1}{n(n+1)} \pi_n, \quad T_n = \frac{2n+1}{n(n+1)} \tau_n$$

I の計算は i_1, i_2 の計算を含む

$$I_{\theta} = \frac{8\pi^4 r^6}{R^2 \lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.7)$$

$$S = 24\pi^2 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{r^6}{\lambda^4} \quad (2.8)$$

となる。これは Rayleigh 散乱の式と同じとなる。

以上の数式で表現された光散乱現象を、粒径をパラメーターとして定性的に区分するとつぎのようになる。ただし、こうした領域の区分は、粒子の屈折率の値にも関連するので、こゝではおよそその範囲を示すことにする。

① $\alpha < 0.3$: この領域は Rayleigh 散乱領域であって、 i_1, i_2 は (2.6) 式で表わされるような単調な角度分布を有する。すなわち、 i_1 は全散乱角でほとんど一定値、 i_2 は $\theta = 90^\circ$ でほとんど 0 となる。また、 i_1, i_2, I_{θ} はともに $\theta = 90^\circ$ の軸に関して対称である。

② $0.3 < \alpha < 2$: この領域では、 i_2 成分の $\theta = 90^\circ$ 附近における値が増大するとともに、全体として前方散乱量が後方散乱量以上の値を示すようになる。すなわち、 $\theta = 90^\circ$ 軸に関する対称性は失われていくが、その単調性はまだ失われない。

③ $2 < \alpha < 5$: $\theta = 90^\circ$ 附近における i_2 成分の増大と $\theta = 90^\circ$ 軸に関する非対称性がいちじるしくなるとともに、角度分布の単調性が失われ、振動的变化をするようになる。

④ $\alpha > 5$: 角度分布の不規則的振動性がますますいちじるしくなるとともに、後方散乱が再び増大する。

さて、以上の考察は単一粒子についてのものであったが、多粒子の分散集合体であるコロイド系についても、多重散乱に関する点を除けばすべて同様な考察がなりたつ。多重散乱現象は、とくに濃度が高く光路長の長い場合にいちじるしく、このような場合はその補正が必要となる。これらについては、理論的、実験的にいくつかの研究^{27~31)}があるが、こゝでは詳述しない。なぜなら、後述のように、本研究では、実験的にこの影響を消去したからである。

2.2 粒度分布の測定

2.2.1 光散乱の粒径測定への応用

粒径の差異によって変化するような光散乱現象のうち、一つまたはいくつかの量を測定することによって、2.1で述べた理論解にもとづき、その粒径を求めることができる。この場合に必要な条件は、測定量に対する粒径の一価性と粒径に対する測定量の敏感さとである。

単分散コロイド粒子について、これまで用いられてきた光散乱測定法を原理的に分類するとつぎのようになる。

A 単色波長光によるもの

- a. 偏光比（または散乱光比）の測定： $\theta = 90^\circ$ 附近のある角度について i_1, i_2 の比を求める。（偏光比法）^{24, 26, 32~36}
- b. 散乱光（ I_θ ）の角度分布測定：
 - ①できるだけ広範囲の角度分布を測定する。（角度分布法）³⁷
 - ②散乱光量の極大，極小の現われる角度を測定する。（極大，極小法）^{38~42}
 - ③ $\theta = 90^\circ$ 軸に対する前方，後方散乱の非対称度を測定する。（非対称度法）^{22, 26, 39, 43~45}
- c. 散乱光の絶対量測定：ある角度（普通 $\theta = 90^\circ$ ）における I_θ の絶対量を測定する。（~~比~~散乱法）^{44, 46} たゞし，この方法は濃度が既知の場合に限る。
- d. 濁度の測定：濁度，すなわち散乱断面積，または散乱係数の単位濃度当りの量を測定する。（比濁度法）^{18, 45, 47~52} この方法も濃度が既知の場合に限る。

B 多種の単色波長光によるもの

- e. 濁度の波長スペクトルの測定：濁度の波長スペクトルより求める。（濁度スペクトル法）^{46, 53~56}

C 多色波長光によるもの

- f. 色の角度分布測定：散乱光の中に現われる一つの色帯（普通は赤色帯）の角度とその数とから求める。（HOTS法）^{57~59}

また，これらの方法の適用範囲はおゝむねつぎのとおりである。たゞし， $\alpha > 50$ となると光散乱現象は極めて複雑となり，その測定も単純には行なえない。

$\alpha < 0.3$	b - ③, c
$0.3 < \alpha < 2$	a, b - ①, b - ③, c, d
$2 < \alpha < 5$	a, b - ①, b - ②, d, e, f
$\alpha > 5$	b - ②, e

コロイド粒子の光散乱に関する諸測定量は，元来，粒径と濃度の二つの因子の関数であるから，ある一つの測定量から粒径を求める場合は，原理的には，c, dの方法のように濃度が既知でなければならない。ところが，測定量を他のもう一つのパラメーターについて知ることができれば，これによって濃度に関する因子を消去することができる。eの方法はその例である。また，これ以外の方法は測定量の定性的な面に着目したものである。

さて，こゝで問題にしているような多分散粒子の場合には，粒径は粒度分布におきかわり，したがって，求めるべき数値は粒度分布関数が知られたとしてもなお一つ増えること

になる。すなわち、分散値のごとき値である。したがって、上記の単分散粒子測定法のうち、測定パラメーターがさらに一つ以上附加しうるものが、一応原理的には多分散粒子の粒度分布測定にも適用しうる可能性をもつといえる。たとえば、 a 、 b 、 c については、その波長スペクトルが、あるいは、 a についてはその角度分布が知られればよいわけである。しかしながら、エアロゾルの場合、粒子の濃度測定を単独に、しかも簡単に行なうことは必ずしも可能でなく、むしろ、濃度は粒度分布と同様に、他のなんらかの方法で測定すべき因子として取扱った方がより一般的であるから、結局、多分散粒子の粒度分布測定法として、实际的、一般的に可能性のあるのは、 a 、 b についての波長スペクトルと、 a についての角度分布測定から求める方法とにしばられる。

Heller^{60,61)}は、ある二つの直線偏光入射光に対する散乱光の比を散乱光比 (Scattering ratio) とし、ある散乱角におけるその波長スペクトルを計算して、実際の測定値との合致性から粒径の平均値と分散値とを求めた。ここに、散乱光比は、等方性球形粒子では、Krishnan⁶²⁾の可逆関係により、偏光比 (Polarization ratio) と数値的に同じものである。Hellerらは散乱角として $\theta = 90^\circ$ をとり、粒度分布関数には、有限最小径 (r_0) を有し、対数正規分布に近い関数を用いて、 $m = 1.05(0.05)1.30$ 、 $p(=2\pi r_0/\lambda) = 0.0(0.2)25.8$ 、 $q(=2\pi s/\lambda$: ここに s は粒度分布の平均巾) $= 0.0(0.2)12.8$ について電子計算機を用いて散乱光比を計算し⁶³⁾、実測値との適合性の判定も電子計算機によって行なっている。

さらに、Heller⁶⁴⁾は、比濁度の波長スペクトルについても同様に数値計算を行ない、測定値との対比から粒度分布を求める方法を提唱しているが、これは前述のように、あらかじめ粒子の濃度を知る必要があるので、エアロゾルでは一般的ではない。なお、これらの方法は、いずれも Polystylen Latex のハイドロゾルを用いて検証された。

Kerker^{65~68)}は、ある単色波長入射光に対する偏光比の角度分布を計算し、実測値との合致性から粒度分布を求める方法を提案し、Octanoic acid, A_2C_2 のエアロゾルについてその適合性を検証した。計算は、粒度分布関数を対数正規分布とし、 $m = 1.43, 1.51, 2.074$ 、 $\alpha_g(\alpha$ の幾何平均値) $= 1.9(0.1)15.0$ 、 $\log \sigma_g(\sigma_g$ は幾何標準偏差) $= 0.005(0.005)0.155, 0.16(0.01)0.30$ 、 $\theta = 30^\circ(5^\circ)130^\circ$ について行なっているが、計算値は公表されておらず、電子計算機に記憶させたままで使用している。⁶⁹⁾

その他、Chin^{70,71)}は、光散乱の角度分布のうち、とくに、 θ の小さい前方散乱の変化をとらえて多分散粒子の測定を行なっている。

これらの諸研究においては、理論値と実測値とはかなりの精度で一致しており、いずれも多分散コロイド粒子の粒度分布測定法としては極めて有用なものであるが、いずれにし

ても波長スペクトルや角度分布を詳細に測定するためには、それ相応の装置と時間とを必要とし、また、いずれの方法でも数値計算の範囲がまだ十分でない。

2.2.2 微小多分散エアロゾル粒子の粒度分布測定法⁷²⁾

こゝでは、幾何平均粒径(d_g)が $0.05 \sim 0.5 \mu$ ていどの微小多分散エアロゾル粒子を対象とする。濃度が知られていない多分散エアロゾル粒子の粒度分布測定には、前述の Heller や Kerker らの方法も原理的にはそのまま適用できるが、こゝでは、偏光比、非対称度の波長依存性を利用し、より簡単かつ精度もよい実地的な測定法を提案するものである。

2.2.2.1 偏光比、非対称度の数値計算

2.1で述べた単粒子からの光散乱式は、つぎのようにして多分散粒子にも適用できる。すなわち、散乱光強度 $I(\theta)$ 、直線偏光成分のうち観測面に垂直および平行な各成分 $I_1(\theta)$ 、 $I_2(\theta)$ は次式で表わされる。

$$I(\theta) = I_1(\theta) + I_2(\theta) \quad (2.9)$$

$$I_1(\theta) = C_1 \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} i_1(\alpha, m, \theta) f(\alpha) d\alpha \quad (2.10.a)$$

$$I_2(\theta) = C_2 \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} i_2(\alpha, m, \theta) f(\alpha) d\alpha \quad (2.10.b)$$

こゝに、 $i(\alpha, m, \theta)$ は(2.2)式で与えられる； $f(\alpha)$ は粒度分布関数を α について表わしたもの； α_1, α_2 はそれぞれ粒径の下限値、上限値に対応する粒径パラメーター； C_1, C_2 は粒子数濃度および測定装置に関する常数で、低濃度では多重散乱による因子は消去されて $C_1 = C_2 =$ 装置常数となる。

また、偏光比(ρ)、非対称度(Z)はそれぞれつぎのように表わされる。

$$\rho(\theta) = I_2(\theta) / I_1(\theta) \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} Z &= I(\theta') / I(\pi - \theta') \\ &= [I_1(\theta') + I_2(\theta')] / [I_1(\pi - \theta') + I_2(\pi - \theta')] \end{aligned} \quad (2.12)$$

とくに、 $C_1 = C_2$ のときの値をそれぞれ、 ρ_0, Z_0 で表わす。こゝでは、 $\theta = 90^\circ$ 、 $\theta' = 45^\circ$ とし、粒度分布関数は $\alpha_1 = 0$ 、 $\alpha_2 = \infty$ の対数正規分布とし次式で表わした。

$$f(\alpha) d(\log \alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_g} \exp \left\{ -\frac{(\log \alpha - \log \alpha_g)^2}{2 \log^2 \sigma_g} \right\} d(\log \alpha) \quad (2.13)$$

こゝに、 $\alpha_g = \pi d_g / \lambda_0$ 。

これらの式により、 $m = 1.33, 1.44, 1.55$ ； $\alpha_g = 0.5(0.1)1.9$ ； $\log \sigma_g = 0, 0.05(0.025)0.20$ について $\rho_0(\theta)$ ($m = 1.44$ のみ)， $\rho_0(90)$ ， Z_0 を計算したものをそれぞれ図 2.1，図 2.2，図 2.3に示す。なお， i_1, i_2 の数值は， $\alpha \geq 0.5$ については LaMer⁶⁾の計算値およびこれらから補間法により求めた数值を， $\alpha < 0.5$ の微小粒子については(2.5)式により求めた値をそれぞれ用いた。

2.2.2.2 粒度分布の推定法

まず，Kerker らの方法と同様にして，ある単色波長入射光に対する $\rho(\theta)$ の角度分布を測定し，図 2.1からそれに最も適合する粒度分布を見出すことができるが，こゝではこの方法は実際には用いないで，偏光比および非対称度の波長依存性を原理とする方法による。

いま，ある粒度分布の多分散粒子があるとき，これに2種以上 n 種の，波長の異なる単色自然光（非偏光）（波長はそれぞれ $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ ）が入射したときの $\rho_0(90)$ ， Z_0 の値は2.2.2.1により計算される。これを各波長に対してそれぞれ (ρ_{01}, Z_{01}) ； (ρ_{02}, Z_{02}) ， \dots ， (ρ_{0n}, Z_{0n}) で表わす。そしてこの場合の粒度分布はそれぞれ $(\alpha_{g1}, \log \sigma_{g1})$ ， $(\alpha_{g2}, \log \sigma_{g2})$ ， \dots ， $(\alpha_{gn}, \log \sigma_{gn})$ として表わすことができる。しかるに，もともと同一母集団からの粒度分布はある一つのものであるから，つぎの関係がこれらの間に成立しなければならない。

$$\alpha_{g1}\lambda_1 = \alpha_{g2}\lambda_2 = \dots = \alpha_{gn}\lambda_n \quad (2.14)$$

$$\sigma_{g1} = \sigma_{g2} = \dots = \sigma_{gn} = \sigma_g(\text{const.}) \quad (2.15)$$

もちろん，厳密には，波長が異なれば m の値も変わるが，測定に用いられる波長の領域ではその差は微小であるので，こゝでは m の値は一定としてナトリウムD線（ $\lambda = 589.3 \text{ m}\mu$ ）に対する 20°C における値を用いる。

すなわち，この二つの関係を用いれば，つぎのようにして粒度分布（実際には， α_g と σ_g の値）を求めることができる。

① 2種以上の波長の入射光を用い， $\rho_0(90)$ ， Z_0 のいずれか一方が測定されたとき：図 2.2または図 2.3から，(2.14)，(2.15)の両式を最もよく満足するような α_g ， σ_g の組合わせを選定する。

② 1種の波長の入射光を用い， $\rho_0(90)$ ， Z_0 の両方を測定したとき：図 2.2および図 2.3のそれぞれにおいて， α_g ， σ_g の値をともに同じとしたとき，両者の最もよく合致するような α_g ， σ_g を求める。

③ 2種以上の波長の入射光を用い、 $\rho_0(90)$, Z_0 がともに測定されたとき：①, ②の方法の組合わせにより精度をあげることができる。

上記のいずれの場合にも、(2.14), (2.15)両式を最もよく満足する組合わせを見出すには図上決定法によるのが便利であるが、これには二つの方法がある。一つは、簡便法であって、たとえば①の場合では、図2.2または図2.3と同じ目盛りの透明紙上で同じ σ_g 値を示すような縦方向の一直線上に、測定された $\rho_{0,1} \sim \rho_{0,n}$, または、 $Z_{0,1} \sim Z_{0,n}$ の値をプロットする。これを計算図上に横軸を一致させて重ね合わせ、推定された $\alpha_{g,1} \sim \alpha_{g,n}$ が(2.14)式の関係に最も近くなるよう横軸を揃えたまま移動させる。第二の方法は、たとえば、ある $\rho_{0,n}$ に対応する $\alpha_{g,n}, \sigma_g$ (すなわち d_g, σ_g)の組合わせは無数にあるが、これをまず図2.2から読みとって、 d_g, σ_g を両軸とする図上にプロットし、さらに別の $\rho_{0,n'}$ について同様にこの操作を行ない、このような n コの曲線群の交点から最も確からしい d_g, σ_g を求めるものである。図2.4にその推定法の一例を示す。

2.2.2.3 実験装置および実験法

1) 実験用エアロゾルの発生

光散乱測定実験の対象としてのエアロゾル粒子は、球形、光に対して非吸収性、かつ組成が等方性であることなどが要求される。また、実験技術的には、その再現性、試料の無毒性、あるいは装置の簡便さや経費も無視するわけにはいかない。以上の観点から発生法と発生材料が選定されるが、こゝでは、発生装置はLaMer-Sinclair型ミスト発生装置^{46,53,57)}の改良型として知られるRapaport型^{73,74)}に、さらにいくつかの改良をほどこした試作装置を用いた。改良した主な点は、核発生部分(Nucleator)を石英加熱管による直接加熱としたこと、蒸発部分(Boiler)のノズルを簡単にしたこと、などである。装置の概略を図2.5および写真2.1に示す。

蒸発部分で発生した主材と、核発生部で発生した凝縮核は、混合された後再熱部(Re-heater)に入る。さらに、こゝで完全に蒸気となるまで再熱された後、凝縮部(Condensation Chimney)で除冷凝縮されエアロゾルとなる。媒質気体には、シリカゲルとグラスウールで脱塵除湿された空気、または、アルゴンガスを用いる。各部分の運転条件はつぎのとおりである。

	蒸 発 部	核 発 生 部	希 釈 部
空 気 流 量 (ℓ/min)	< 5	< 5	< 30
温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	< 150	< 1000	

同一材料を使用しても、これら各部分の運転条件を変えることによって、エアロゾル粒子

の濃度，平均粒径，分散度などを変えることができる。運転上注意すべき点は，各材料とも高純度のものを用いること，温度，風量を定常に保つことなどである。とくに均一粒径のものを発生させようとするときは，これらの点について入念な注意が必要である。たとえば，温度測定用熱電対の酸化による微量の腐蝕物質も，均一性保持に対して極めて有害であるとの報告もある。⁶⁶⁾

粒子の主材としては，透明，非結晶性で，かつ，発生技術上は融点がさほど高くなく，蒸気圧は低く，さらに，化学的に安定なものが望ましい。とくに，電子顕微鏡で顕微鏡しようとするときは，後述のように特殊な性質が要求される。これらの条件から，本実験では表 2.2 のものを用いた。

表 2.2 ミスト材料の性質

名 称	分 子 式	分子量	比重 (20°C)	融点 (°C)	沸点 (°C)	m (D線)
ステアリン酸 (S.A.) (Stearic acid)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	248.47	0.847	70~71	370	1.43
デキシルフタレート (D.O.P.) (Dioctylphthalate)	$\text{C}_8\text{H}_4(\text{COC}_8\text{H}_{17}\text{O})_2$	390.57	0.98		220	1.49
トリフェニルフォスフェート (T.P.P.) (Triphenylphosphate)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	326.28	1.21	49~50	413.5	1.54
リノール酸 (L.A.) (Linoleic acid)	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	280.45	0.862	-9	198	1.47

凝縮核としては，微小粒子が簡便にえられるものであればよく，こゝでは比較的低温の直接加熱で発生させうるもので，しかも化学的に安定な食塩を用いる。

2) 光散乱測定

①装置：島津製作所製光散乱光度計 PG-21型を用いた。本装置では， $\lambda = 365\text{m}\mu$ ， $436\text{m}\mu$ ， $546\text{m}\mu$ ， $578\text{m}\mu$ の 4 波長により， $\theta = 30 \sim 150^\circ$ 間の散乱光測定ができる。また，ポラライザーおよびアナライザーを有しているので，散乱光比，偏光比がともに測定可能である。光源には，主として水銀ランプを，とくに高濃度の場合はタングステンランプを用いた。装置として最も厳重な精度を要求されるのは，光源の安定性，増巾度の安定性および直線性，波長の単色性であるがいずれも満足すべき試験結果をえた。本装置についての詳細は別に述べられている。⁷⁵⁾

②エアロゾルのセルへの導入：測定セルは直径約 40 mm の石英ガラス製円筒セルである。

エアロゾルは、発生装置から 10 mm φ のビニール管を通して連続的に給排される。これは、粒子の凝集、沈降などにより測定中その状態が変化するのを防ぐためである。もちろん、測定中は、エアロゾルの状態が一定に保たれるよう、散乱光量をたえず監視する。

③測定順序：まず、清浄空気を通してバックグラウンドを測る。ついで、試料を通しながら定常となったところで、 $I_1(45)$, $I_1(90)$, $I_1(135)$, $I_2(135)$, $I_2(90)$, $I_2(45)$ → $I_1(45)$ …… の順で、それぞれ各波長について測定し、最初の $I_1(45)$ とつぎの回の $I_1(45)$ の測定値が十分許容できる（おとむね 5 % 以内）にあれば再びバックグラウンドを測定してその回を終了する。測定は、一つの試料につき、低濃度から高濃度へと順次希釈率を変えて行なった。バックグラウンドは、装置に固有のものを除き、セル壁の汚染によるものであるが、各回の前後の値の差が十分小さいときは最後の値を、そうでないときは前後の値の平均値をその回のバックグラウンド値とする。

④ Fresnel の反射補正：入射光がセルから出るとき、分散媒である気体とセル壁、さらにセル壁と周辺空気の界面で散乱光が一部逆行し、再び試料を通過するので、 θ 方向の散乱光にさらに $(\pi - \theta)$ 方向の散乱光が一部加わることになる。これに対する補正を Fresnel の反射補正という。補正された非対称度 $Z_{\text{corr.}}$ は次式で表わされる。

$$Z_{\text{corr.}} = \frac{I(45) + r_F I(135)}{I(135) + r_F I(45)} = \frac{Z + r_F}{1 + r_F Z} \quad (2.16)$$

ただし、 r_F は Fresnel 反射率であって、Dezelic³⁹⁾ らによれば次式で求められる。

$$r_F = \left(\frac{m_{21} - 1}{m_{21} + 1} \right)^2 - \left(\frac{m_{32} - 1}{m_{32} + 1} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{m_{21} - 1}{m_{21} + 1} \right)^2 \right] \left[1 - \left(\frac{m_{32} - 1}{m_{32} + 1} \right)^2 \right]$$

こゝで、添字は、1：分散媒、2：セル壁、3：空気を表わし、たとえば、 m_{21} はセル壁から分散媒への屈折率を表わす。図 2.6 は $m_{12} = m_{21} = 1.55$ ，すなわち $r_F = 0.045$ として (2.16) 式を計算したものである。

⑤エアロゾル濃度と測定値：前述のように、散乱光量の理論計算は、単粒子、または低濃度 ($C_1 = C_2$ となるような) の場合についてなされたものであるから、 ρ_0, Z_0 の値も、種々の濃度における測定値 ρ, Z を、濃度“0”まで外挿することによって求めなければならない。こゝでは、一つの試料に対して、希釈流量を変えることにより、濃度比 0.1 ~ 1.0 の間の数点について、 ρ, Z を測定した。 ρ_0, Z_0 の外挿推定は、図 2.7 に示すように図上で行なう。多くの場合、 Z の値は濃度の増大とともに直線的にわずかに減少するが、 $\rho(90)$ の値は濃度の増大とともに大きくなり、 Z の場合よりも濃度の変化に対し敏感である。

3) 電子顕微鏡による顕鏡測定

粒子の形状の概略を知り、合わせて粒度分布の比較測定を行なうため、電子顕微鏡による顕鏡を行なった。顕微鏡は日本電子KK製スーパースコープを用いた。

顕鏡のためのエアロゾル粒子の採取は、粒度分布を変化させることなく、かつ、各粒径の粒子を一様に捕集するものでなくてはならない。ここではサーマルプレシピテーターを用いて採取した。試料支持膜には、電子顕微鏡用標準メッシュ（孔径150メッシュ、直径3mm）にコロジオン膜をはり、さらにカーボン蒸着したものを用いる。サーマルプレシピテーターによる採取では、熱線附近に小さな粒子が、逆に遠くには大きな粒子が沈着しがちで、支持膜の同じ部分に全粒子を一様に沈着させることが困難である。このような粒径による沈着の不均一をなくすために、熱線を振動させる方式のものもあるが、ここでは普通の固定式のものを使用し、支持膜（メッシュ）をある時間々隔で回転させ、その中心附近のある部分では、大小の各粒子が一様に沈着するようにした。

試料は、顕鏡中は、真空中で電子線に照射されて温度が上昇する。このため沸点の低いものは蒸発し、また、融点のかなり高いものでも軟化してエアロゾル粒子としての原形を保ちえなくなる。とくに、微小エアロゾル粒子として実験に使用するものの多くは、常温、常圧では液体、または、常圧、100℃前後では容易に液体となりうるものであるから、単に支持膜上に固定しただけでは顕鏡できない。したがって、リノール酸エアロゾルについては、採取前に、 O_5O_4 ガスを充満させた容器内を通過させ、リノール酸によって還元された O_5O_4 ガスが、蒸発しにくい O_5O_2 の被覆として粒子表面をコーティングする方法を用いた。なお、最後に、金属クロームによるシャドウイングを行なう。これは本来粒子の立体観察のためであるが、場合によっては、蒸発性粒子の痕跡観察にも役立つ。顕鏡像は写真にとり、これを約5000～10000倍まで拡大し、粒径はノギスでシャドウイングに直角方向の径を0.1mmまで読みとり、各試料とも100～200コの粒子について粒度分布を求めた。支持膜上の粒子は、リノール酸粒子ではほぼ完全な球形として観察されたが、一般的には必ずしもそうではなく、幾分扁平化された状態で付着しており、したがって、顕鏡による測定値は、エアロゾル状態のものよりも幾分大きめの値を与えられられる。このような場合の補正值の計算図を図2.8に示す。また、写真2.2にリノール酸エアロゾル粒子の写真の一例を示す。なお、顕鏡測定の結果を対数確率紙上にプロットすると、ほとんどの場合直線に近く、対数正規分布としての仮定は、ほぼ満足できるものと考えられる。図2.9はその一例を示す。

TPP エアロゾル粒子についても、 O_5O_2 コーティング以外は上と同様の処理をして顕鏡したが、粒子の変形がいちじるしかった。写真2.3はその一例である。

2.2.2.4 実験結果および考察

実験はTPP, S.A., L.A. の各種エアロゾルについて合計約30種行なったが, そのうちのいくつかのものの結果を表2.3に示す。表中の光散乱測定による粒度分布測定値は,

表 2.3 粒度分布測定総括表

Run	光 散 乱 デ ー タ								粒 度 分 布					
	各種 $\lambda(m\mu)$ に対する ρ_0				各種 $\lambda(m\mu)$ に対する z_0				ρ_0 より		z_0 より		E.M. より	
	365	436	546	578	365	436	546	578	d_g	$\log \sigma_g$	d_g	$\log \sigma_g$	d_g	$\log \sigma_g$
L1	0.23	0.13	—	—	7.5	4.6	3.2	3.0	0.12	0.150	0.11	0.136	0.126	0.132
L2	0.27	0.13	0.070	—	10.2	5.9	3.3	2.6	0.13	0.140	0.13	0.133	0.125	0.121
L3	0.40	0.19	0.075	0.055	12.9	7.4	4.0	3.4	0.15	0.130	0.15	0.120	0.160	0.117
L4	0.12	0.068	0.031	—	7.4	4.3	2.8	2.4	0.097	0.150	0.099	0.150	0.107	0.150
L5	0.73	0.34	0.15	0.10	11.8	10.0	5.6	5.1	0.21	0.115	0.17	0.120	0.230	0.119
T1	0.46	0.18	—	—	11.0	5.2	2.5	—	0.17	0.090	0.15	0.080	—	—
T2	0.83	0.40	0.14	0.11	18.7	13.7	8.0	5.8	0.19	0.102	0.18	0.120	—	—
T3	0.35	0.15	0.50	—	11.1	7.4	4.3	3.6	0.14	0.130	0.13	0.135	—	—
T4	—	0.60	0.22	0.18	18.0	17.0	9.0	8.0	0.21	0.102	0.20	0.100	—	—
T5	0.30	0.15	—	—	10.8	5.6	2.8	2.4	0.14	0.120	0.14	0.105	—	—
S1	0.50	0.30	0.12	0.10	16.3	10.1	5.6	4.5	0.19	0.120	0.17	0.117	—	—
S2	0.30	0.17	—	—	11.3	6.4	3.7	3.1	0.15	0.135	0.15	0.110	—	—
S3	0.14	0.075	0.040	—	10.2	6.4	4.1	3.5	0.11	0.150	0.11	0.160	—	—
S4	0.40	0.23	0.13	0.11	9.8	6.4	4.1	3.3	0.13	0.180	0.11	0.170	—	—
S5	0.12	0.075	—	—	6.4	4.0	2.7	—	0.10	0.151	0.10	0.140	—	—

L : アルゴンガス中のリノール酸粒子

T : 空気中のTPP粒子

S : 空気中のステアリン酸粒子

d_g : 幾何平均径 (μ)

前述の3種の方法のうち③の方法によるものである。実験に用いたエアロゾル粒子の屈折率は, 必ずしも計算に用いた値と一致しないが, この場合は補間法によって推定した。表2.3からわかるように, 偏光比, 非対称度からそれぞれ別々に求めた粒度分布の値はかなりよく一致している。また, 電子顕微鏡からえられた粒径は, 一般に光散乱からえられた

値よりも幾分大きく、かつ、分散が小さいが、これは OsO_2 コーティングの間に小粒子が凝集、あるいは容器壁に沈着したり、または、顕鏡のとき微小粒子が見落され勝ちなことなどによるものと考えられる。

結局、本方法についてはつぎのような結論がえられる。

① $\rho_0(90)$ の値は、粒径、分散の変化に対してともに鋭敏で、したがって、偏光比法はこの領域の粒度分布測定法としては極めて効果的である。たゞ注意すべき点は、微量である $I_2(90)$ 成分の測定精度を高めることである。

② Z_0 の値は、 $\rho_0(90)$ に比し、原理的には粒径、分散の変化に対してともに鋭敏さに劣る。また、 $\alpha_g = 1.9$ 程度では、屈折率の大きい場合、その値は粒径に関して多価となる。すなわち、粒度分布測定法としては偏光比法よりも効果的ではないが、その測定は極めて簡単である。また、分散の変化に対していちじるしくは敏感でないので、これを逆に利用すれば、平均粒径の概略値のみを簡単に推定しようとするには便利である。

③ 偏光比法と非対称度法を併用することによって、平均径および分散をほぼ $\pm 10\%$ 程度の誤差範囲で推定することはさして困難ではない。

④ 本方法には、図上推定の操作を少なくとも 2 カ所含んでいるので、これによる誤差はまぬかれえないが、できるだけ多くの波長の入射光を用いて測定すれば、これらの誤差を最小限にとどめることができ、全体として測定精度をあげることができる。

2.3 粒子数濃度の測定⁷⁶⁾

2.3.1 光散乱の粒子数濃度測定への応用

多重散乱効果を無視したとすれば、粒度分布が一定であれば、光散乱量は元来粒子数濃度と一次的な関係にある。この意味では、光散乱現象のすべては、原理的に濃度測定に適用できるはずである。最も簡単な例は、既知濃度の標準試料との比較によるもので、たとえば、その全散乱光量を比較するのが比色法である。

濁度測定は、その測定法の簡便さから、2.2 で述べたように粒径測定に広く用いられてきたし、また、とくに低濃度附近における濃度変化に対する測定精度がよいことから、これまでコロイド粒子の濃度測定にも適用されてきた。^{51~53)}

コロイド系を通過する平行光線の減衰は次式で表わされる。

$$I = C_s I_0 \exp(-\tau \ell) \quad (2.17)$$

たゞし、 I 、 I_0 はそれぞれ透過光、入射光の強さ、 C_s は多重散乱、コロナ散乱などに起因する再生因子で、低濃度では 1 に近づく。 ℓ は光路長、 τ は濁度 (Turbidity) であっ

て，粒子が非吸収性であれば，単分散粒子については次式で表わされる。

$$\tau = S n \quad (2.18)$$

こゝに， n は粒子数濃度である。こゝで， S は粒径の関数であるから，元来，濁度は粒径と粒子数濃度の二つの因子からなり，したがって，濁度を知り，かつ， S ， n のうちいずれか一つを知れば他方を求めることができる。しかしながら，濁度が粒子数濃度と一次の関係にあり，また，その変化に対して比較的敏感なことから， S を知るための粒径測定には，2.2で述べたように，濁度によるよりもむしろ他の方法が適当であることから，濁度測定は粒径の決定に用いるよりも，むしろ粒子数濃度の決定に適用するのがより効果的であると考えられる。

2.3.2 濁度測定による多分散微小エアロゾル粒子の粒子数濃度測定

2.3.2.1 測定法および散乱断面積の数値計算

(2.17)，(2.18) 両式は多分散粒子についても適用できる。ただし，この場合は

$$\tau = [S] N \quad (2.19)$$

となる。こゝに， N は多分散粒子の全粒子数濃度， $[S]$ は多分散系の単位粒子数濃度当りの散乱断面積（または，粒子数濃度についての比散乱断面積，Specific scattering cross section）であって，粒度分布関数 $f(\alpha)$ に関しては次式で表わされる。

$$[S] = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} S(\alpha, m, \lambda) f(\alpha) d\alpha \quad (2.20)$$

さて， I ， I_0 ， ℓ は実験的に求められるので，粒度分布，したがって $[S]$ が他のなんらかの方法によって知られれば，次式によってその粒子数濃度を求めることができる。

$$N = 2.303 A_s / [S] \ell \quad (2.21)$$

ただし， $A_s = \log_{10} (C_s I_0 / I)$ であって，これを吸光度 (Absorbancy) と呼ぶ。とくに， $C_s = 1$ のときこれを A_{s_0} とする。

$[S]$ の値は，粒度分布関数を対数正規分布 ($\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = \infty$) とし，つぎの場合について数値計算を行なった。 $m = 1.33, 1.44, 1.55$; $\alpha_g = 0.5 (0.1) 1.9$; $\log \sigma_g = 0, 0.05 (0.025) 0.20$; $\lambda = 365 m\mu, 436 m\mu, 546 m\mu$ 。計算の基礎となる S の値は，La Mer の計算値⁶⁾ およびそれらの値から補間法によって求めた値を用いた。ただし $\alpha \leq 0.3$ の場合には (2.8) 式により近似計算した値を用いた。図 2.10 は $[S]$ の計算

値を示したものである。

2.3.2.2 実験装置および実験法

1) 実験用エアロゾルの発生

2.2.2.3 と同じ方法による。ただし、エアロゾル粒子の主材としては、前述のほか DOP を用いた。

2) 濁度測定

①装置：島津製作所製光電分光々度計 QV-50 型を用いた。本装置でえられる入射光の波長は $200 \sim 1200 m\mu$ である。測定セルは熔融石英窓を有する直径約 $30 mm$ 、光路長 $10 cm$ の円筒セルで、試料は連続的にセルに導入した。粒度分布測定も合わせて行なうため、図 2.11 に示すように光散乱光度計と並列に配置されている。セル内での乱反射を防止するため、内面にはつや消し黒色ラッカーを塗布した。Heller⁷⁷⁾ は、セルの入射光側スリットおよび受光管側スリットをできるだけしぼってコロナ散乱を防止しているが、本装置の場合、これらを $2 mm$ ほどにしぼっても測定値に大した変化はなかった。

②濁度の測定：本装置による測定値の読みは A_s について与えられる。測定は、 $\lambda = 200 m\mu, 365 m\mu, 436 m\mu, 546 m\mu, 800 m\mu$ について、低濃度から高濃度へと順次希釈率を変えて行なった。セル窓の汚染によるバックグラウンドは、一試料の測定前と各濃度の測定後に測定した。測定期間中のバックグラウンドの増加（すなわち、試料によるセル窓の汚染の進行）は図 2.12 に示すように、時間に対してほぼ直線的であり、したがって、それぞれの読みに対するバックグラウンドの補正は、各濃度における読みの値から、その前後のバックグラウンドの平均値を差引くことによって行なった。ついで、図 2.13 に示すように、これらの点からえられた曲線に接し、かつ、 $A_s = 0$ 、濃度 $= 0$ の点をとるような直線を濃度 $= 1$ まで外挿して、濃度 $= 1$ （希釈しないときの濃度）における A_{s0} の値を求める。Scott²⁷⁾ によれば、多重散乱による C_s の値は図 2.14 に示すとおりで、本実験の場合は $\alpha < 2$ 、 $\tau < 2$ であるから、 $C_s < 1.5$ と推定されるが、多くの場合 C_s の値は微小であった。

3) ミリポアフィルターによる濃度測定

光散乱による濃度測定値を検証する意味で、ミリポアフィルター（GS-PW 型、孔径： 0.22μ 、直径 $37 mm$ ）によりエアロゾル粒子を捕集し、その重量濃度を測定した。捕集速度は $5 cm/sec$ 以下とした。二段捕集および光散乱光度計による測定では、捕集効率はほぼ満足すべきものと推定された。

2.3.2.3 実験結果および考察

実験結果の総括を表 2.4 に示す。粒度分布は 2.2.2.2 で述べた偏光比法，非対称度法に

表 2.4 粒度分布，粒子数濃度，粒子重量濃度測定値総括表

Run ^{a)}	粒 度 分 布 ^{b)}			A_s			$N(\times 10^8 \text{ cm}^{-3})$				$C(\text{mg}/\ell)$	
	$d_g(\mu)$	$\log \sigma_g$	$d_v(\mu)$	各種 $\lambda(m\mu)$ に対する値			各種 $\lambda(m\mu)$ に対する値				C_1 ^{d)}	C_2 ^{e)}
				365	436	546	365	436	546	Ave ^{c)}		
S-1	0.092	0.187	0.122	0.146	0.100	0.054	6.87	7.11	7.18	7.05	0.66	0.40
S-2	0.117	0.156	0.142	0.147	0.102	0.058	4.84	4.52	5.55	4.97	0.45	0.48
S-3	0.088	0.198	0.120	0.154	0.105	0.061	7.40	7.80	8.20	7.80	0.60	0.73
S-4	0.094	0.189	0.125	0.160	0.111	0.064	6.70	7.00	7.30	7.00	0.61	0.58
S-5	0.102	0.200	0.140	0.206	0.157	0.104	5.52	5.66	6.49	5.89	0.72	0.62
D-1	0.149	0.144	0.176	0.156	0.104	0.058	1.40	1.38	1.47	1.42	0.28	0.37
D-2	0.074	0.157	0.090	0.013	0.008	—	2.42	2.49	—	2.46	0.065	0.087
D-3	0.100	0.163	0.109	0.112	0.073	0.041	5.37	4.69	6.10	5.39	0.36	0.15
D-4	0.120	0.150	0.143	0.179	0.125	0.069	4.16	4.42	4.18	4.25	0.64	0.26
D-5	0.210	0.085	0.222	0.218	0.166	0.101	0.76	0.92	1.01	0.90	0.50	0.24
T-1	0.143	0.095	0.154	0.107	0.067	0.032	1.70	1.75	1.80	1.75	0.40	—
T-2	0.120	0.120	0.132	0.155	0.075	0.036	2.86	3.59	3.60	3.35	0.49	—
T-3	0.135	0.125	0.141	0.245	0.175	0.100	4.27	3.66	3.96	3.96	0.70	—
T-4	0.205	0.100	0.222	0.183	0.126	—	4.67	4.83	—	4.75	0.33	—
T-5	0.160	0.100	0.173	0.243	0.156	0.087	0.21	0.22	0.24	0.22	0.072	—

a) S: ステアリン酸エアロゾル, D: DOPエアロゾル, T: TPPエアロゾル

b) 光散乱測定より

d) b), c) からの算定値

e) ミリポアフィルターによる測定値

よりそれぞれ別々に求めたものの平均値である。3種の波長に対して、それぞれ別々に粒子数濃度を求めたが、これらの間の相違は平均値に対しておおよそ $\pm 15\%$ 以内である。この場合、波長の大きい場合は、えられた粒子数濃度もやや大きめとなる傾向があるが、これは、 A_s の測定、または A_{s0} の推定の段階での誤差に起因するところが少なくないと考えられる。

粒子の重量濃度 C は次式で求められる。

$$C = \frac{\pi}{6} d_v^3 \rho N$$

ただし、

$$\log d_v = \log d_g + 3.454 \log \sigma_g$$

こうして求めた重量濃度と、ミリポアフィルターによる測定値とを比較すると、S.A. の場合は比較的よく一致しているが、DOP の場合は必ずしも合致していない。ミリポアフィルターによる測定値の精度は、同一試料についての繰返し測定の資料から推測すると±50%程度のばらつきを与えることはめずらしいことではない。すなわち、測定効率は、吸引速度の変動に敏感であり、また、微小吸引流量の測定精度からみてこの程度の誤差は、場合によっては止むをえないものとも考えられる。また、Spurny⁷⁸⁾による各種ミリポアフィルターによる微小エアロゾル粒子の捕集実験結果からみても、各種の捕集条件によって捕集効率が数10%となることは十分考えられる。これらのことから、濁度測定からの算定値とミリポアフィルターによる測定値との差が±50%程度（多くの場合、ミリポアフィルターの測定値が小さいのは当然である）までは、通常の実験操作ではありうることであって、その誤差は主としてミリポアフィルター測定の側にあるものと考えられる。

なお、TPP 粒子についても同様にミリポアフィルターによる測定を行ない、捕集効率10～20%という結果がえられたが、この種のフィルターはTPP 中で溶解するので、その資料は有意ではなく、表2.4には掲げなかった。

こゝでは、粒度分布が既知の場合についての粒子数濃度の決定法について述べたが、原理的には、濁度測定のみによって粒度分布も同時に求めることは可能である。すなわち、 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ なる波長の入射光により測定したときの粒子数濃度 N_1, N_2, \dots, N_n と、粒度分布 $(\alpha_{g1}, \sigma_{g1}), (\alpha_{g2}, \sigma_{g2}) \dots (\alpha_{gn}, \sigma_{gn})$ の間にはつぎのような関係があるはずである。

$$N_1 = N_2 = \dots = N_n \quad (2.22)$$

$$\alpha_{g1} \lambda_1 = \alpha_{g2} \lambda_2 = \dots = \alpha_{gn} \lambda_n \quad (2.23)$$

$$\sigma_{g1} = \sigma_{g2} = \dots = \sigma_{gn} \quad (2.24)$$

また、(2.21)式を用いれば、(2.22)式にかわって次式をうる。

$$\frac{A_{s1}}{[S]_1} = \frac{A_{s2}}{[S]_2} = \dots = \frac{A_{sn}}{[S]_n} \quad (2.25)$$

ただし, $A_{s,n}$, $[S]_n$ は波長 λ_n に対する A_s , $[S]$ の値である。すなわち, 図 2.10 において (2.23), (2.24), (2.25) の各式を満足するような N , α_g, σ_g を試行錯誤的に求めるわけであるが, このためには 3 種以上の入射光が必要である。いずれにしてもこの方法によれば大きな誤差はまぬかれ難く, 実用的とはいえない。

2.4 結語

本章においては, コロイド粒子による光散乱現象, ならびに, 光散乱のコロイド粒子の測定への応用に関する従来の研究について概説し, 微小多分散エアロゾル粒子の測定への可能性について論ずるとともに, 2.2 においては粒度分布測定の一方法を, 2.3 においては粒子数濃度測定の一方法を提案し, これを実験的に検証したところ, 測定法としての精度もよく, かつ, 簡便さからみても十分実用的な方法であることが確かめられた。

しかしながら, 本章で示した, 偏光比, 非対称度, 全散乱断面積の計算値の範圍はまだ十分ではないので, 今後, 屈折率, 粒径パラメーター, 波長などについてさらに広範圍の数値計算を行ない, その適用範圍を拡大する必要がある。

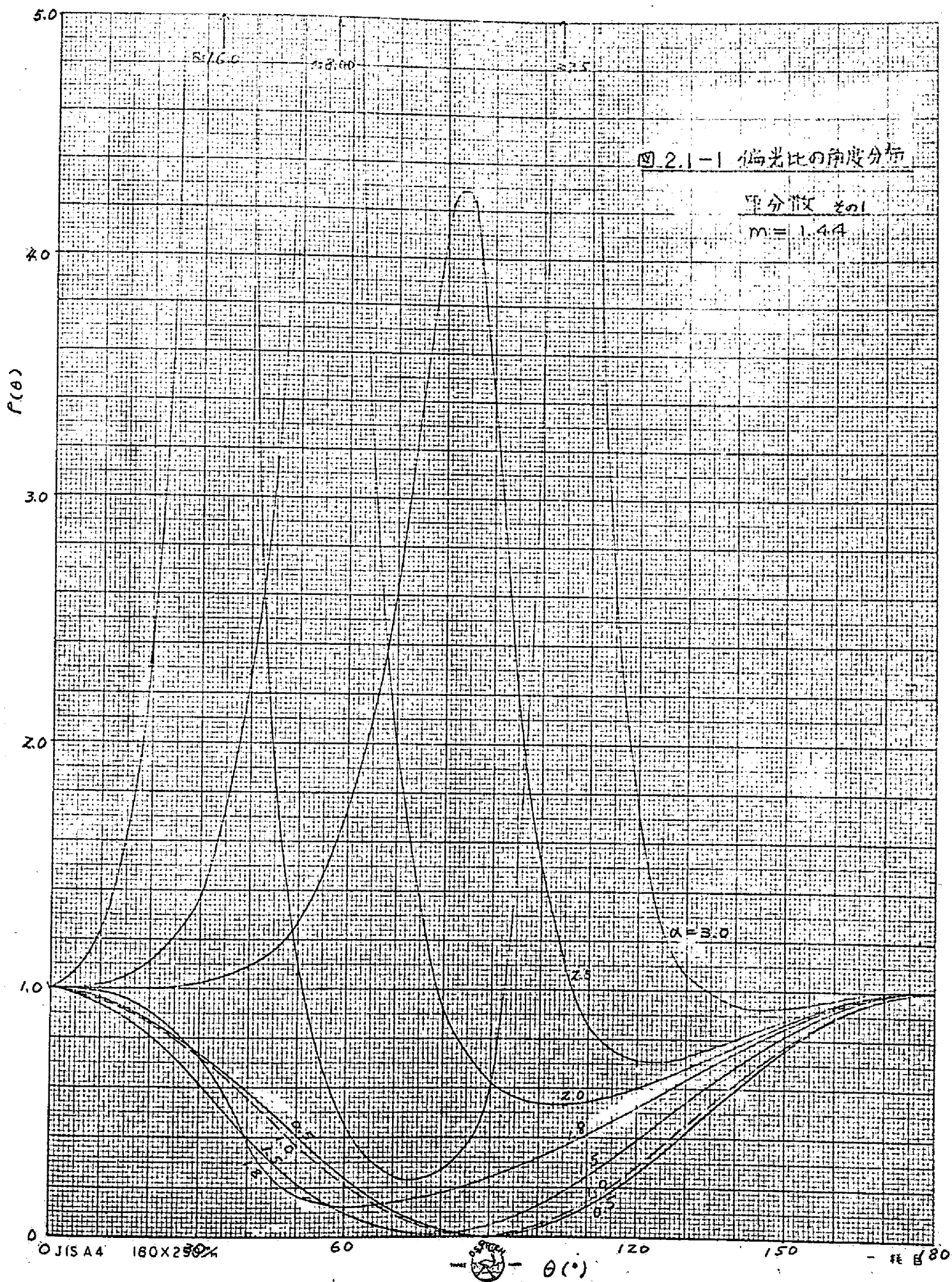
参 考 文 献

1. Lord Rayleigh: *Phil. Mag.* 47, 375(1899)
2. Gans, R.: *Ann. der Phys.* 76, 29(1925)
3. Debye, P.: *Röntgen Forschung* 2, 1(1931)
4. Mie, G.: *Ann. der Phys.* 25, 377(1908)
5. Van der Hulst, H. C.: *Light Scattering by Small Particles*, p. 167(John Wiley & Sons, 1957)
6. LaMer, V. K.: OSRD--1857(PB-944)(1943)
7. Lowan, A. N.: *Tables of Scattering Functions for Spherical Particles*, NBS Appl. Math. Series 4(1948)
8. Riley, J. D.: *Calculations of Light Intensity Functions*, US Naval Research Lab., Radio Division III (1949)
9. Guker, F. T.: PB-107016(1950)
10. Durbin, E. J.: NACA Techn. Note 2441(1951)
11. Gumprecht, R. O. and Sliepcevich, C. M.: *Light-Scattering Functions for Spherical Particles*(Willow Run Research Center, Univ. of Mich. Press, 1951)

12. de Bary, E.: Optik 9, 319(1952)
13. Gumprecht, R. O., Neng-lun Sung, Chin, J. H. and. Sliepcevich, C. M.: J. Opt. Soc. Amer. 42, 226(1952)
14. Gumprecht, R. O. and Sliepcevich, C. M.: J. Phys. Chem. 57, 90(1953)
15. Kerker, M. and Perlee, H. E.: J. Opt. Soc. Amer. 43, 49(1953)
16. Guker, F. T. and Cohn, S. H.: J. Colloid Sci. 8, 555(1953)
17. Kerker, M. and Cox, A. L.: J. Opt. Soc. Amer. 45, 1080(1955)
18. Heller, W. and Pangonis, W. J.: J. Chem. Phys. 26, 498(1957)
19. Heller, W. and McCarthy, H. J.: J. Chem. Phys. 29, 78(1958)
20. Pangonis, W. J., Heller, W. and Jacobson, A. W.: Tables of Light Scattering Functions for Spherical Particles(Wayne State Univ. Press, 1957)
21. 森 伸雄: 電気試験所彙報 22, 209(1958)
22. Pendorf, R.: Research on Aerosol Scattering in the Infrared, Scientific Report No1, Air Force Cambridge Research Center (1959)
23. Heller, W. and Nakagaki, M.: J. Chem. Phys. 31, 1188(1959)
24. Pangonis, W. J., Heller, W. and Economou, N.A.: J. Chem Phys. 34, 960(1961)
25. Guker, F. T., Rowell, R. L. and Chiu, G.: Proc. 1st Nat'l Conf. on Aerosols, p. 59(Prague, 1965)
26. Oster, G.: Chem. Rev. 43, 319(1948)
27. Scott, P. H., Clark, G. C. and Sliepcevich, C. M.: J. Phys. Chem. 59, 849 (1955)
28. Chu, C. M. and Churchill, S. W.: ibid, 855
29. Chu, C. M., Clark, G. C. and Churchill, S. W.: J. Phys. Chem. 61, 1303(1957)
30. Scott, P. H. and Churchill, S. W.: J. Phys. Chem. 62, 1300 (1958)
31. Churchill, S. W., Clark, I. G. and Sliepcevich, C.M.: Disc. Farad. Soc. 30, 192(1960)
32. Heller, W., Pangonis, W. J. and Economou, N.A.: J. Chem. Phys. 34, 971(1961)

33. Matijević, E., Schulz, K. F. and Kerker, M.: J. Colloid Sci. 17, 26(1962)
34. Heller, W. and Tabibian, R.: J. Phys. Chem. 66, 2059(1962)
35. Maron, S.H., Elder, M.E. and Pierce, P.E.: J. Colloid Sci. 18, 733(1963)
36. Maron, S.H., Pierce, P.E. and Elder, M.E.: J. Colloid Sci. 19, 7(1964)
37. Guker, F. T. and Rowell, R. L.: Disc. Farad. Soc. 30, 185(1960)
38. Nakagaki, M. and Heller, W.: J. Phys. Chem. 32, 835(1960)
39. Dezelić, G. and Kratochvil, J.P.: J. Colloid Sci. 16, 561(1961)
40. Maron, S.H. and Elder, M.E.: J. Colloid Sci. 18, 107(1963)
41. Maron, S.H., Pierce, P.E. and Elder, M.E.: *ibid.*, 391
42. Pierce, P. E. and Maron, S.H.: J. Colloid Sci. 19, 658(1964)
43. Doty, P. and Steiner, R. F.: J. Chem. Phys. 18, 1211(1950)
44. 小沢七兵衛, 須田耕文: 島津評論 14, 別冊(1957)
45. Meehan, E. J. and Beattie, W.H.: J. Phys. Chem. 64, 1006(1960)
46. Sinclair, D. and LaMer, V.K.: Chem. Rev. 44, 245(1949)
47. Heller, W. and Pangonis, W. J.: J. Chem. Phys. 22, 948(1954)
48. Heller, W.: J. Chem. Phys. 23, 342(1955)
49. Heller, W.: J. Chem. Phys. 26, 920(1957)
50. Heller, W.: *ibid.*, 1258
51. Heller, W., Bhatnagar, H. L. and Nakagaki, M.: J. Chem. Phys. 36, 1163(1962)
52. Maron, S. H., Pierce, P. E. and Ulevitch, I. N.: J. Colloid Sci. 18, 470(1963)
53. LaMer, V. K., Inn, E. C. Y. and Wilson, I. B.: J. Colloid Sci. 5, 471(1950)
54. Inn, E. C. Y.: J. Colloid Sci. 6, 368(1951)
55. Bateman, J. B., Weneck, E. J. and Eshler, D. C.: J. Colloid, Sci. 14, 308(1959)
56. Dezelić, G., Dezelić, N. and Tezak, B.: J. Colloid Sci. 18, 888(1963)
57. LaMer, V. K. and Sinclair, D.: PB--32200(1943)

58. Kitani, S.: J. Colloid Sci. 15, 287(1960)
59. Maron., S. H. and Elder, M. E.: J. Colloid Sci. 18, 199(1963)
60. Stevenson, W. H., Heller, W. and Wallach, M. L.: J. Chem. Phys. 34, 1789(1961)
61. Heller, W. and Wallach, M. L.: J. Phys Chem. 67, 2577(1963)
62. Krishnan, R. S.: Proc. Ind. Acad. Sci. A1, 782(1935)
63. Stevenson, A. F., Heller, W.: Scattering Functions for Heterodisperse System(Wayne State Univ. Press, 1961)
64. Wallach, M. L. and Heller, W.: J. Chem. Phys. 34, 1796(1961)
65. Kerker, M., Daby, E., Cohen, G. L., Kratochvil, J. P. and Matijević, E.: J. Phys. Chem. 67, 2105(1963)
66. Espenscheid, W. F., Matijević, E. and Kerker, M.: J. Phys. Chem. 68, 2831(1964)
67. Kerker, M., Matijević, E., Espenscheid, W. F., Farone, W. A. and Kitani, S.: J. Colloid Sci. 19, 213(1964)
68. Matijević, F., Kitani, S. and Kerker, M: *ibid.*, 223
69. Kerker, M.: private communication
70. Chin, J. H. and Sliepcevich, C. M.: J. Phys. Chem. 59, 841 (1955)
71. Chin, J. H. and Sliepcevich, C. M.: *ibid.*, 843
72. Takahashi, K. and Iwai, S.: J. Colloid and Interface Sci. 23, 113(1967)
73. Rapaport, E. and Weinstock, S. E.: *Experientia* XI/9, 363(1955)
74. Devir, S. E.: J. Colloid Sci. 18, 744(1963)
75. 中垣, 稻垣共編: 光散乱実験法(南江堂, 1965)
76. Takahashi, K.: J. Colloid and Interface Sci. (in Press)
77. Heller, W. and Tabibian, R. M.: J. Colloid Sci. 12, 25(1957)
78. Spurný, K. and Pich, J.: Proc. 1st Nat'l Conf. on Aerosols, p. 265 (Prague, 1965)



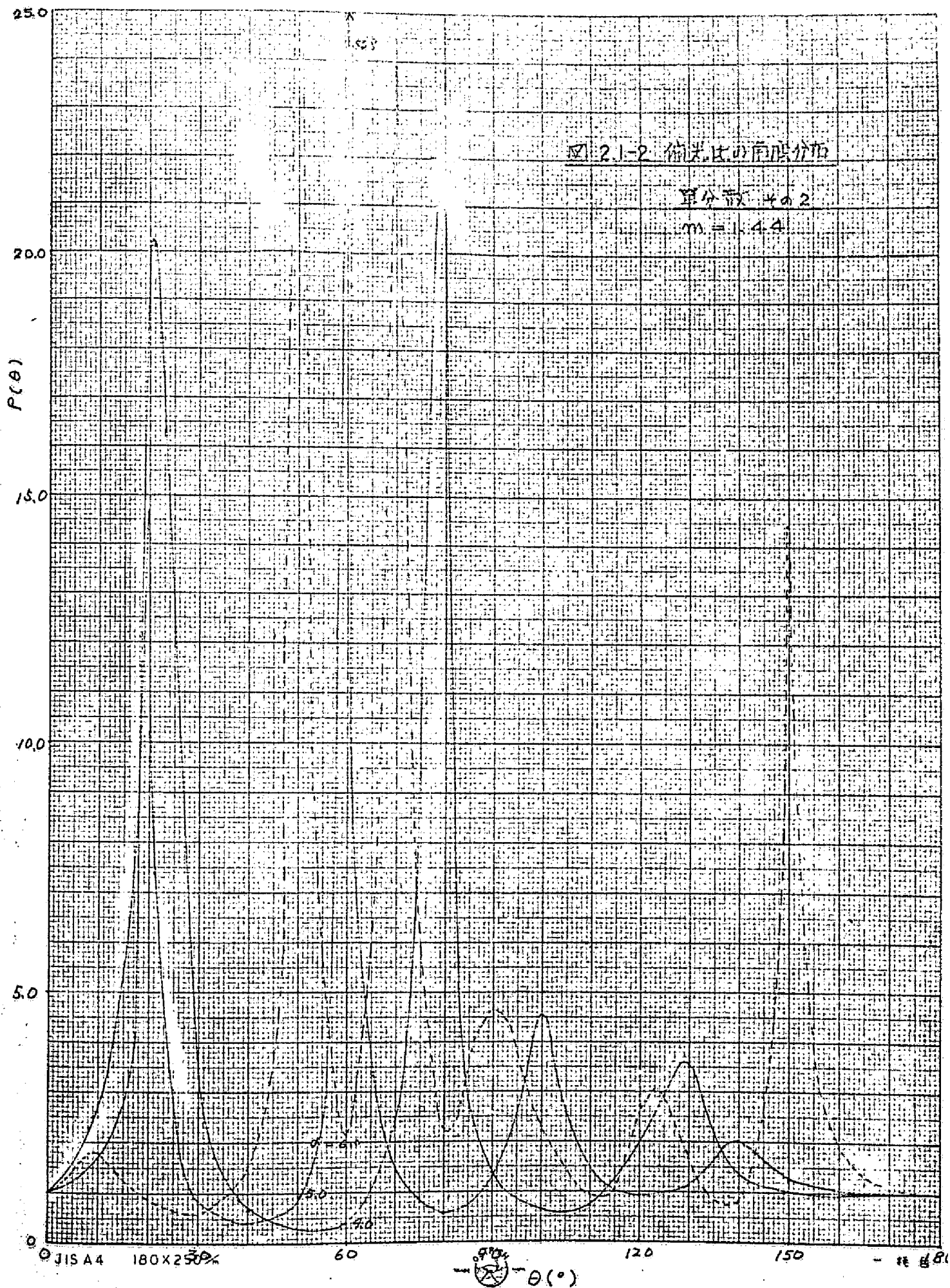


図 2.1-3 偏光比の角度分布

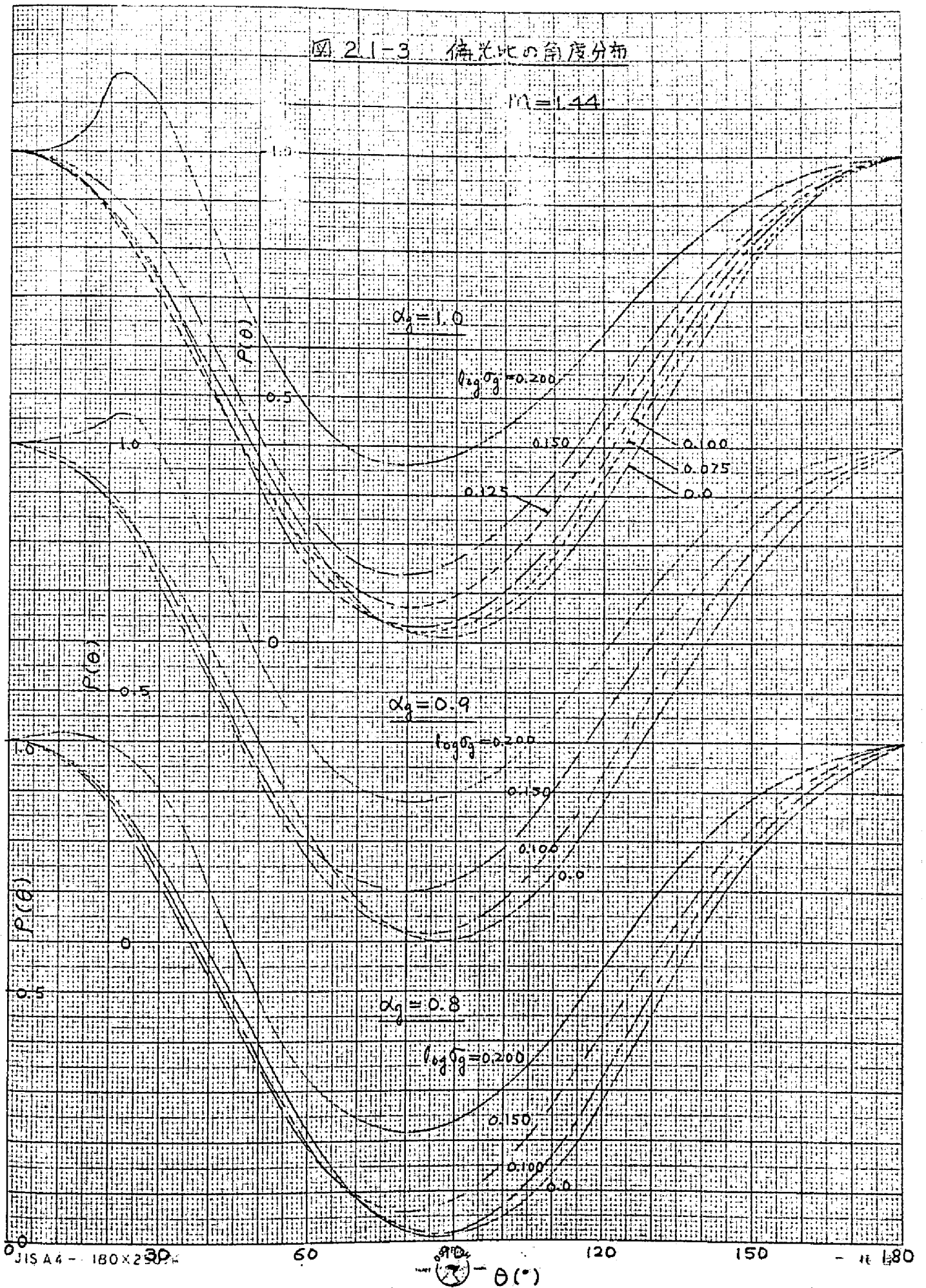
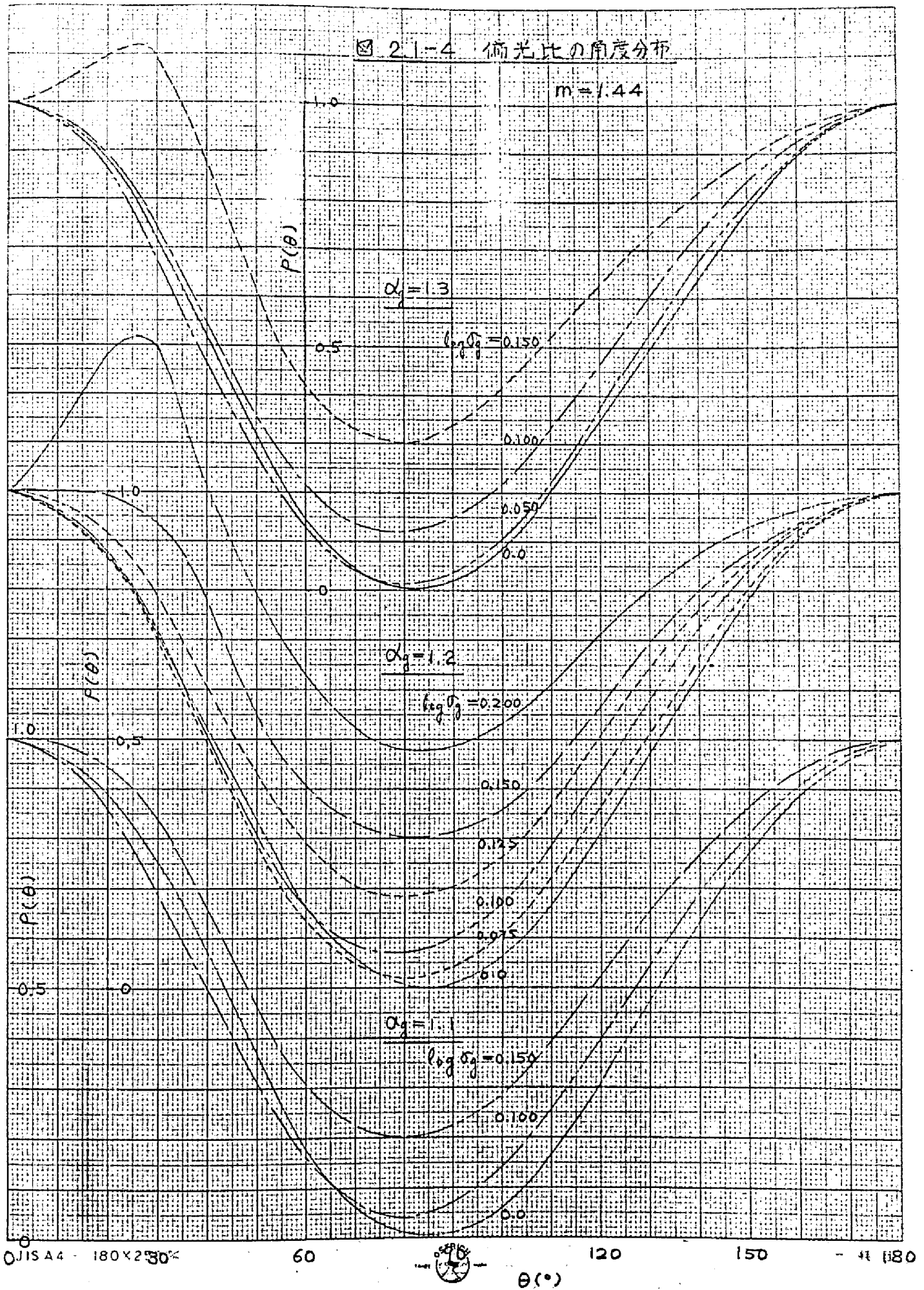


図 2.1-4 偏光比の角度分布

$m=1.44$



0 JIS A4 - 180 X 230

60



$\theta(^{\circ})$

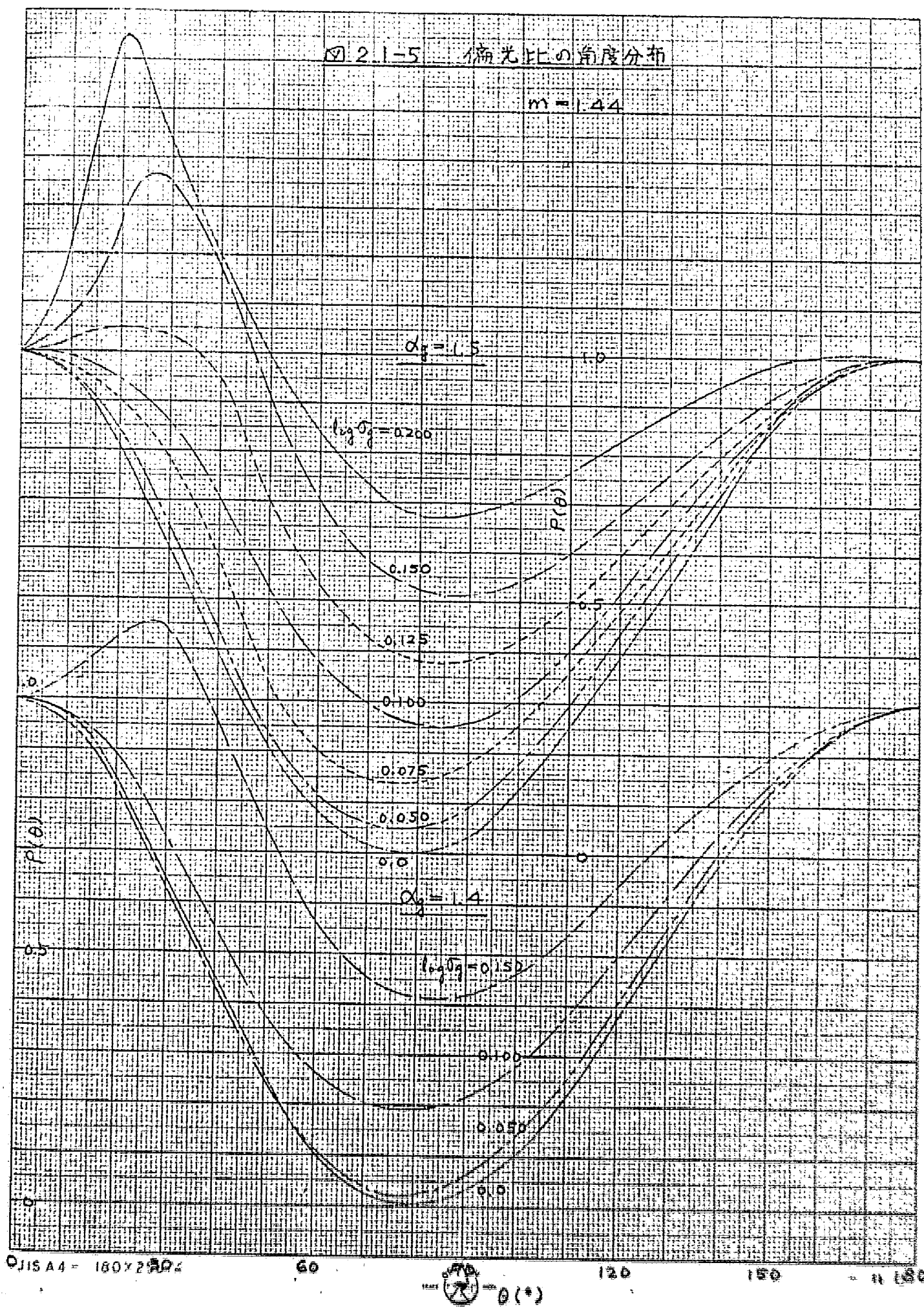
120

150

- 180

図 2.1-5 偏光比の角度分布

$m = 1.44$



0JIS A4 = 180×2594

60

$\theta = 0^\circ$

120

150

180

図 2.1-6 偏光比の角度分布

$m = 1.44$

$\alpha_g = 1.7$

$\log \alpha_g = 0.150$

0.100

0.050

0.0

1.0

0.5

$\alpha_g = 1.6$

$\log \alpha_g = 0.150$

0.100

0.050

0.0

0

$P(\theta)$

QJIS A4 - 180X230

60



$\theta(^{\circ})$

120

150

180

図 2.1-7 偏光比の角度分布

$$m = 1.44$$

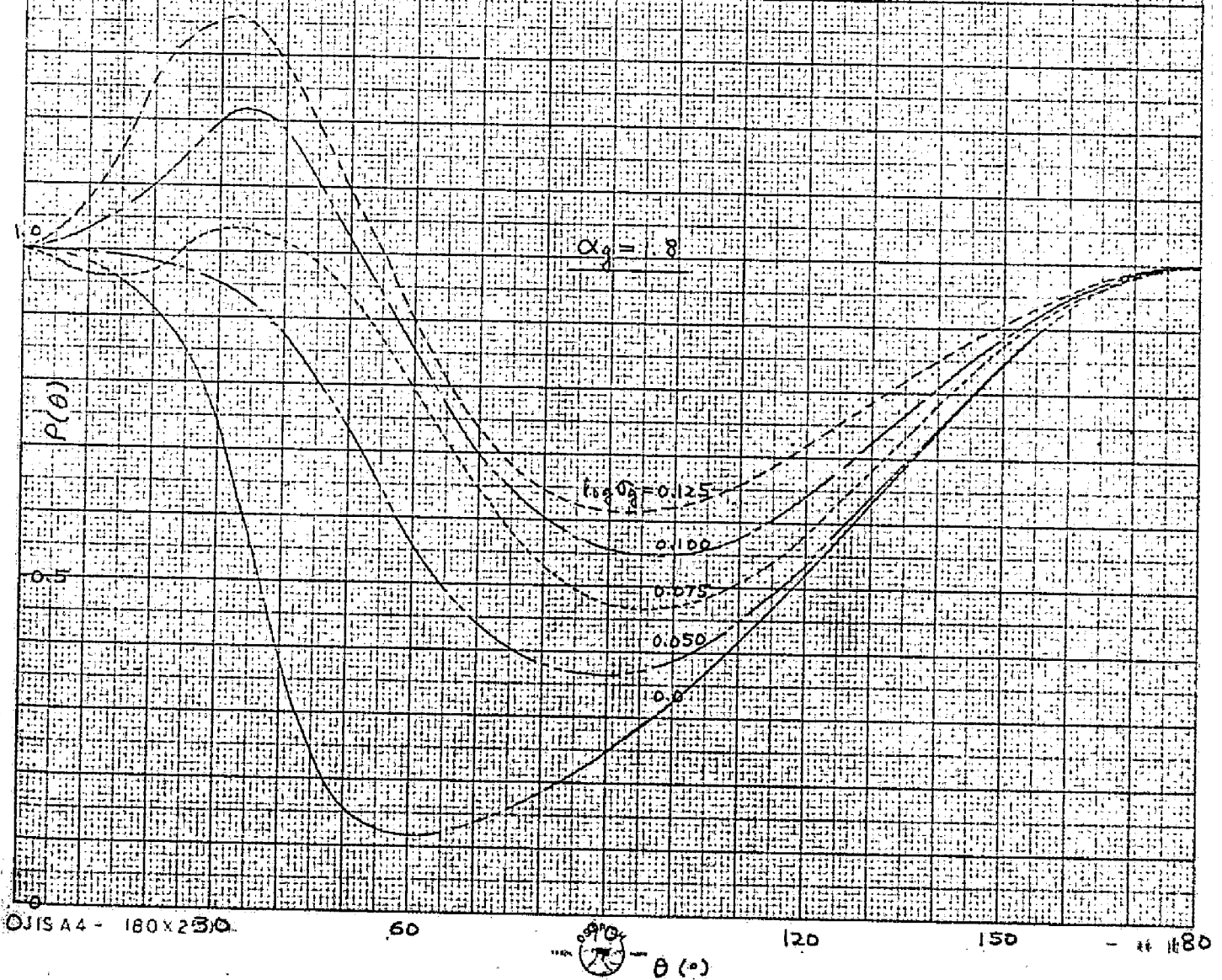
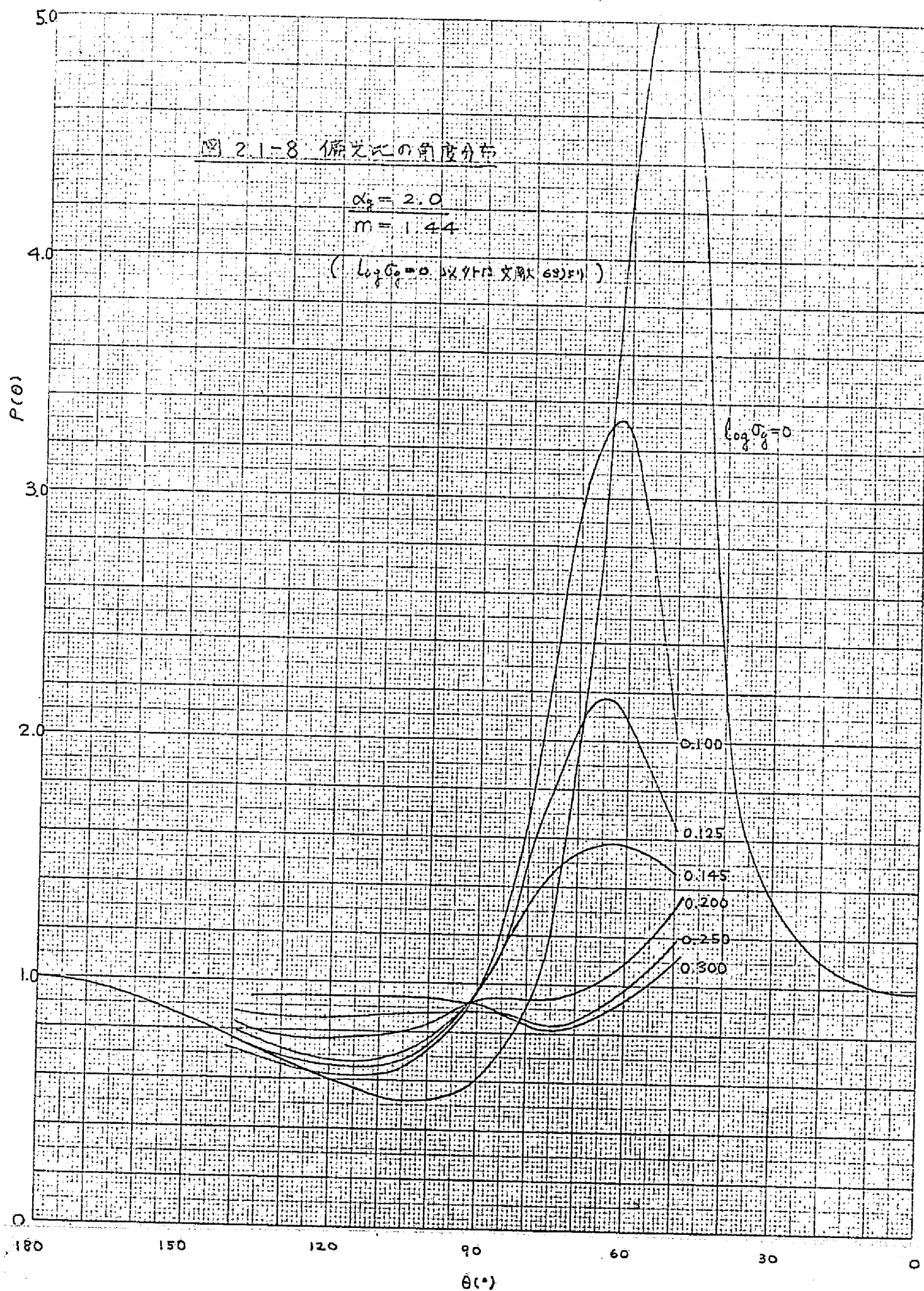


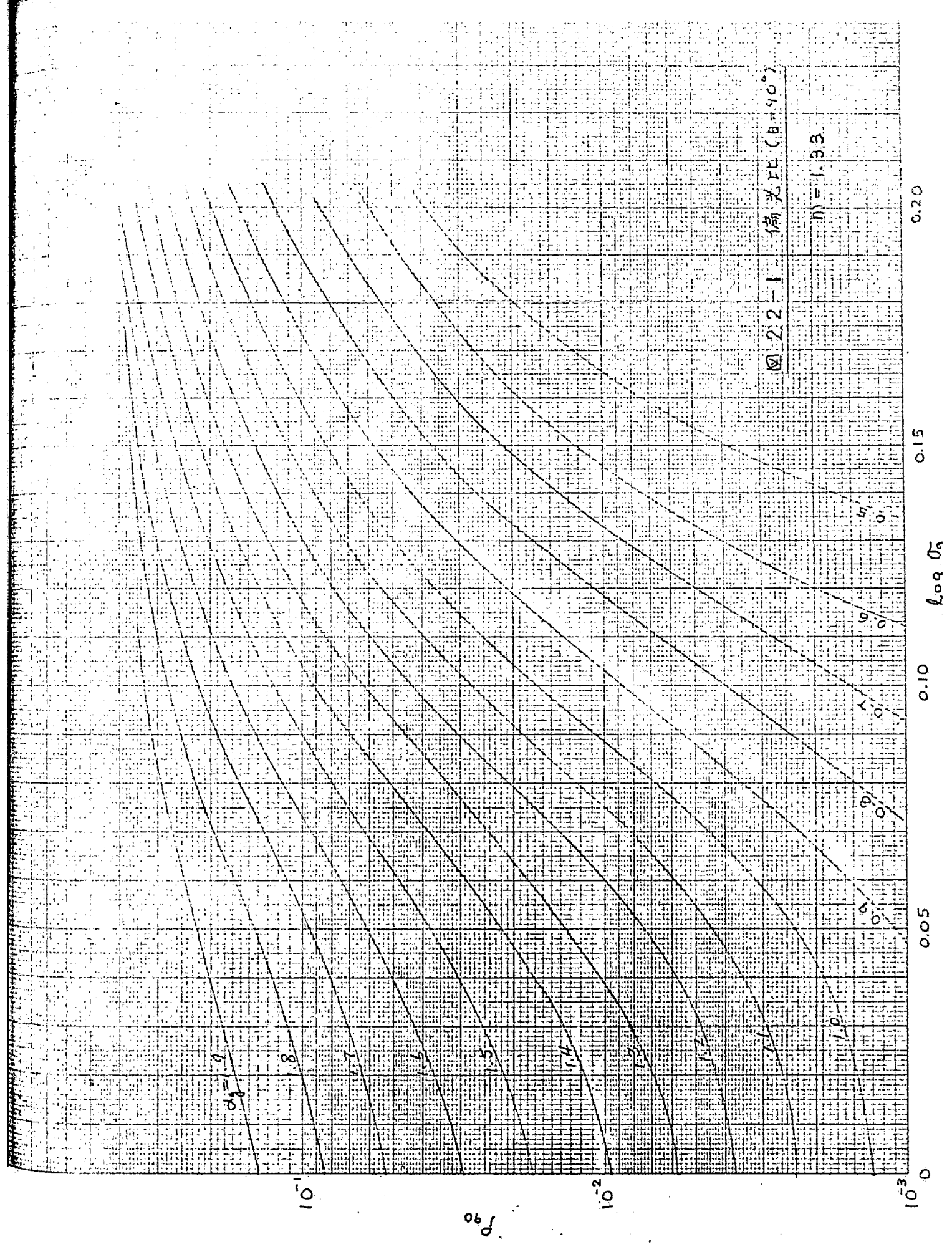
図 2.1-8 偏光の角度分布

$$\alpha_0 = 2.0$$

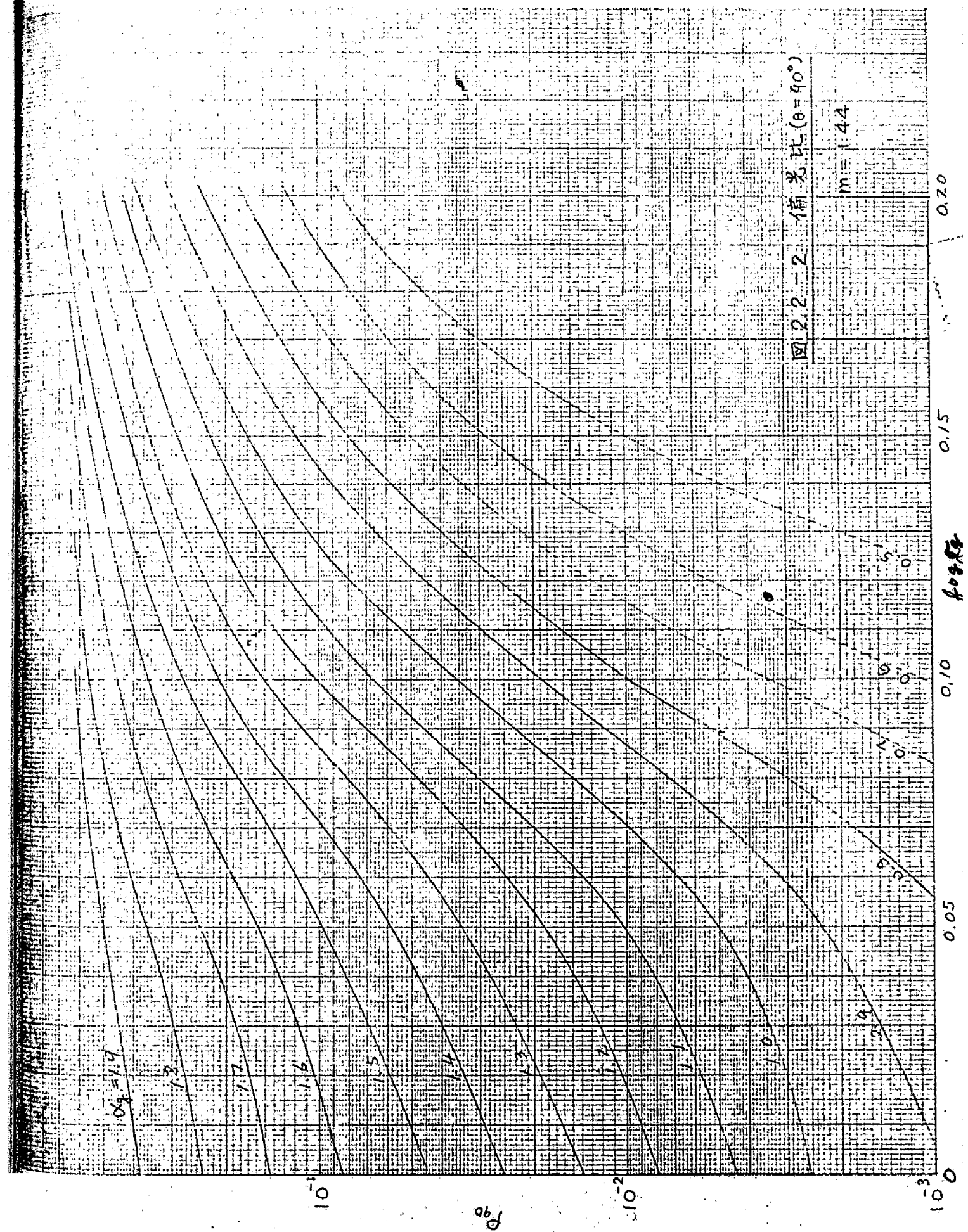
$$m = 1.44$$

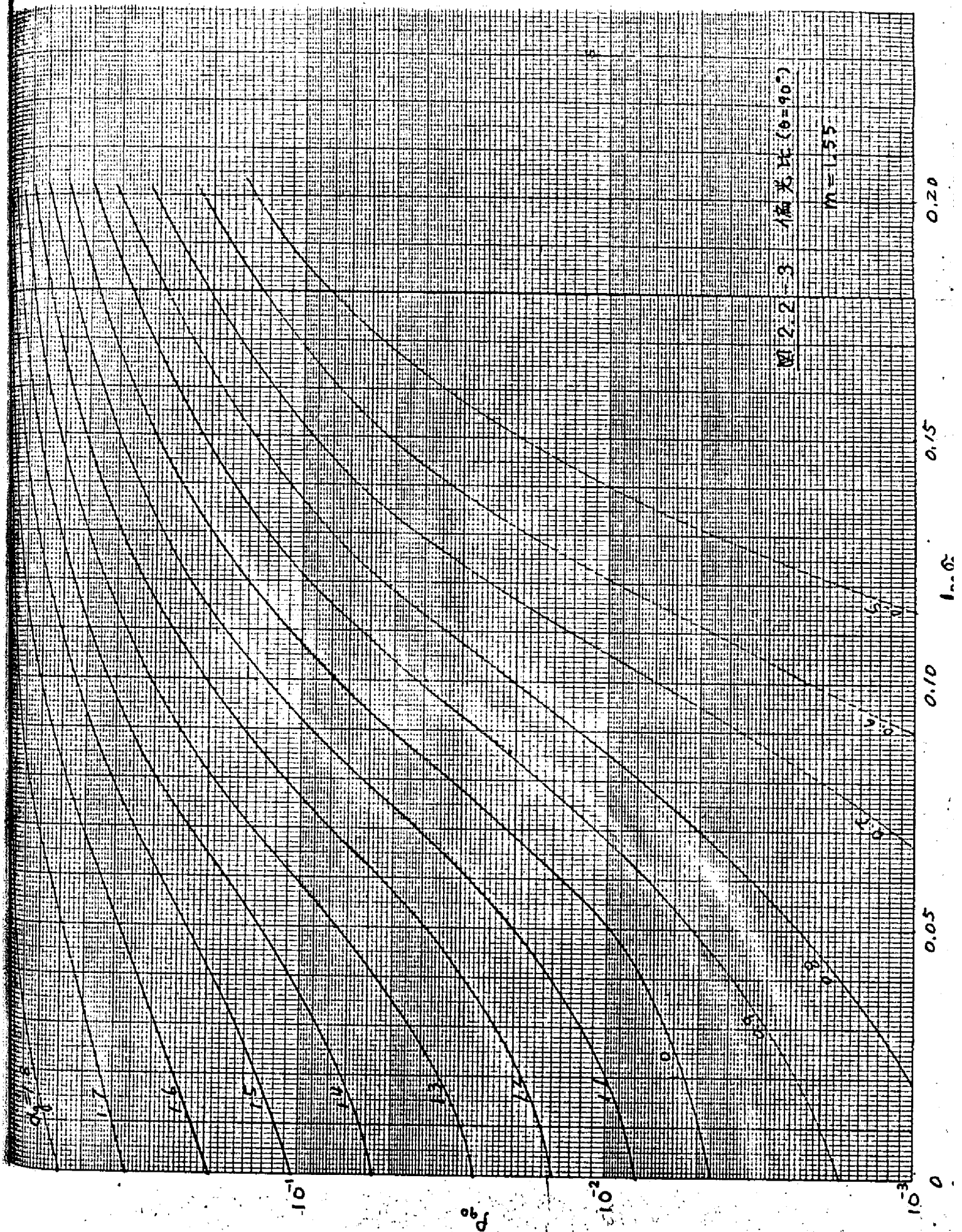
($\log \sigma_0 = 0$ のときの文庫 69) 例)





2.2-1 偏光比 ($\theta = 90^\circ$)
 $\eta = 1.33$





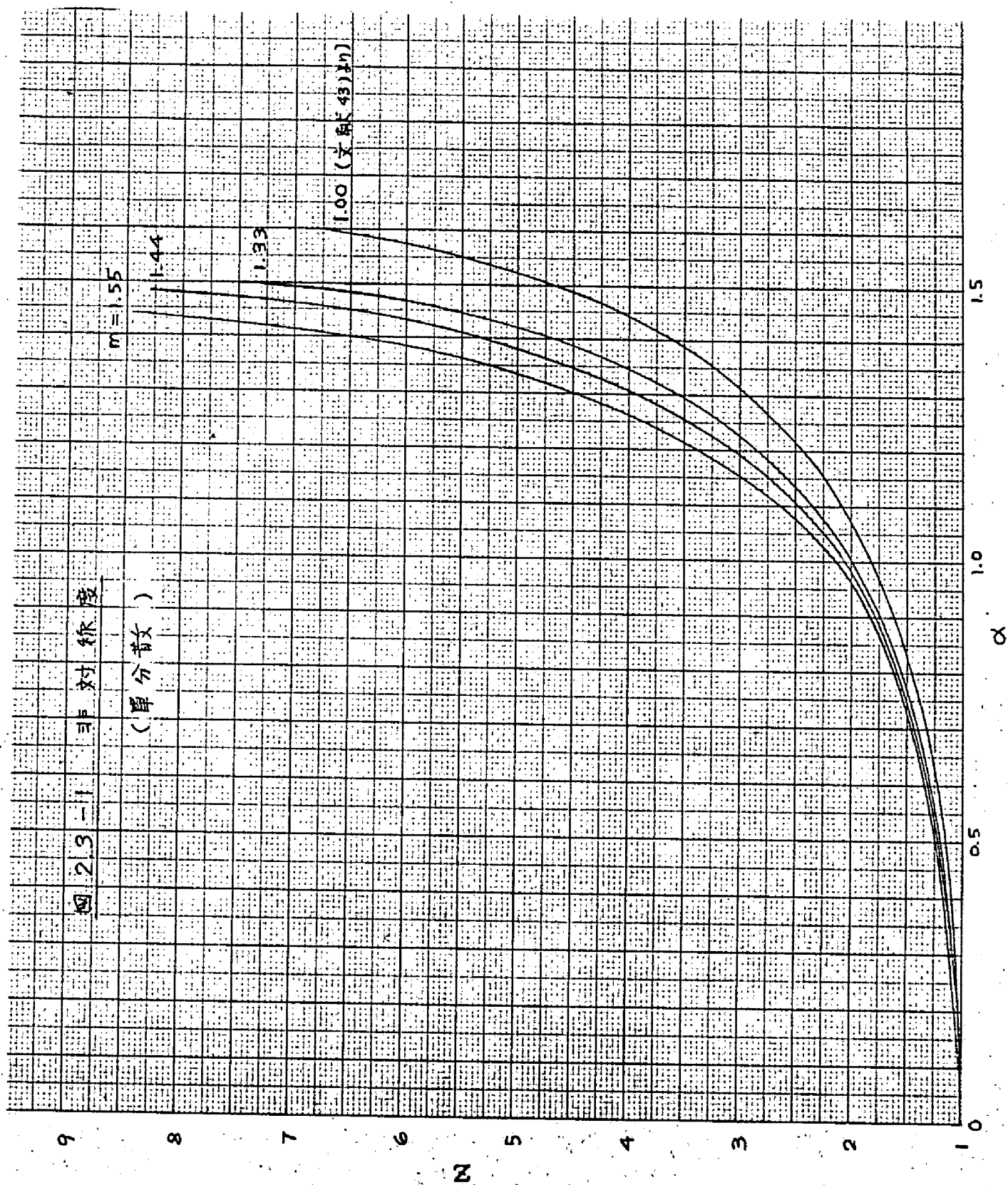


图 2.3-2 非对称度

$m = 1.33$

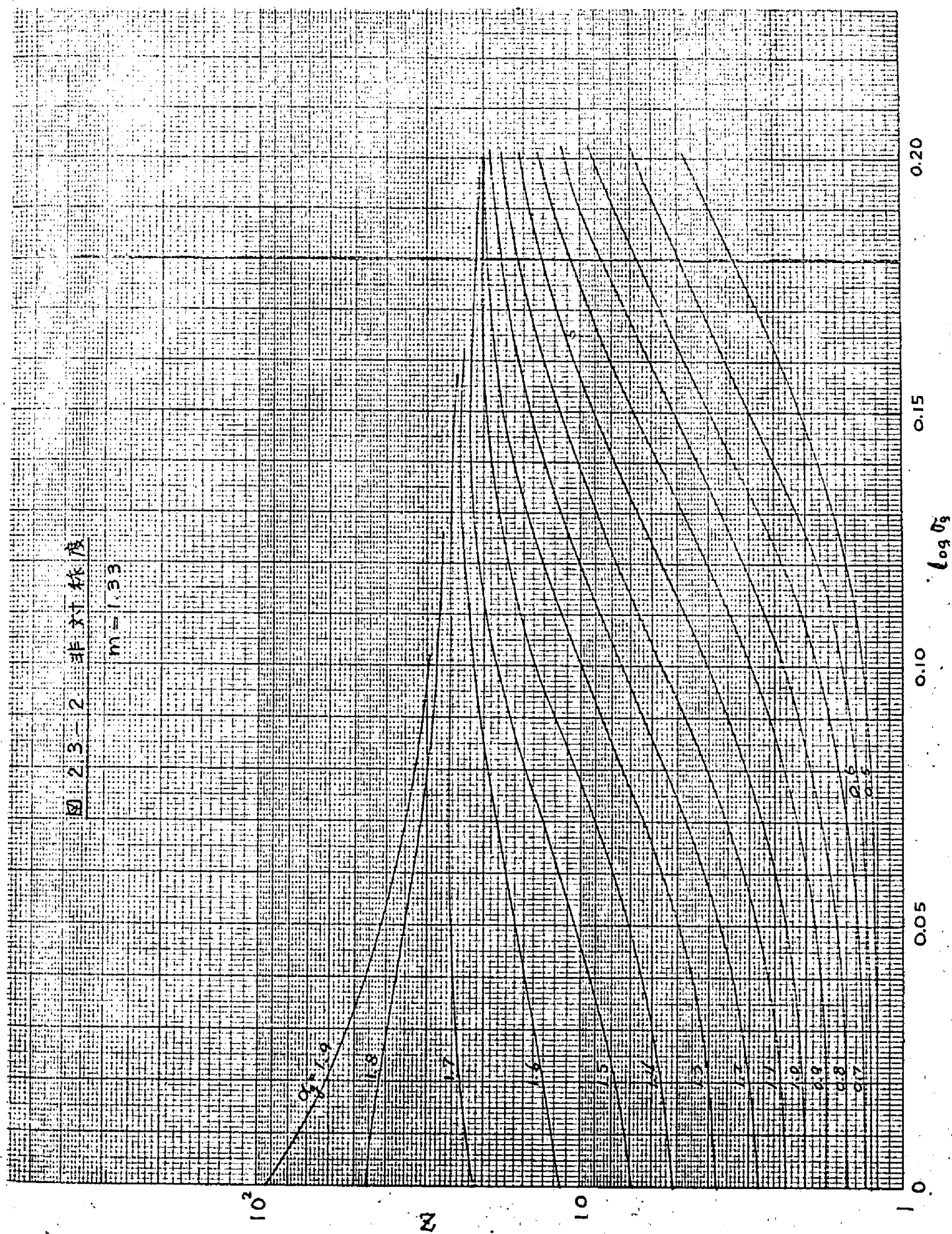


图 2.3-3 非对称度

$m = 1.44$

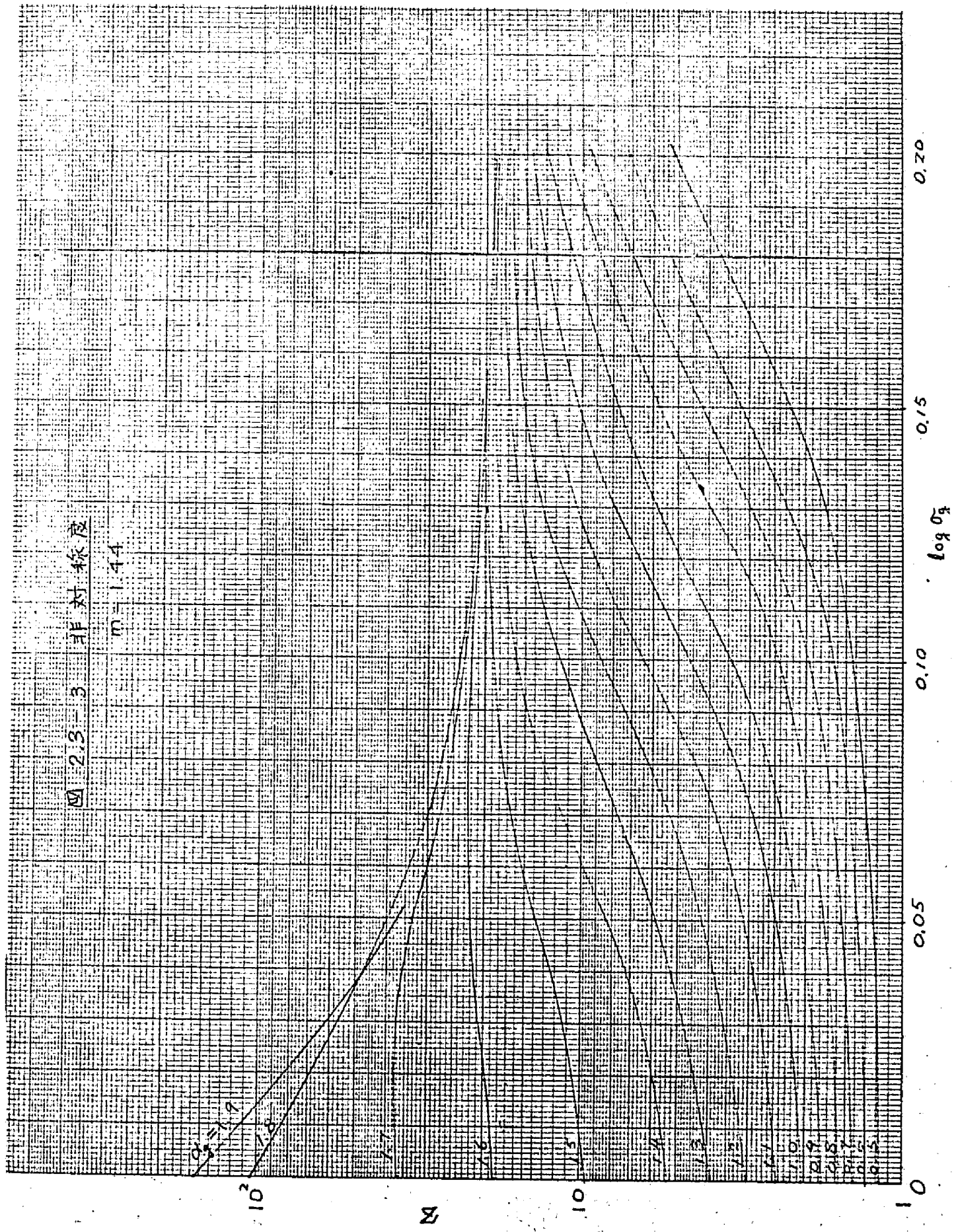


图 2.3-4 非对称度

$m = 1.55$

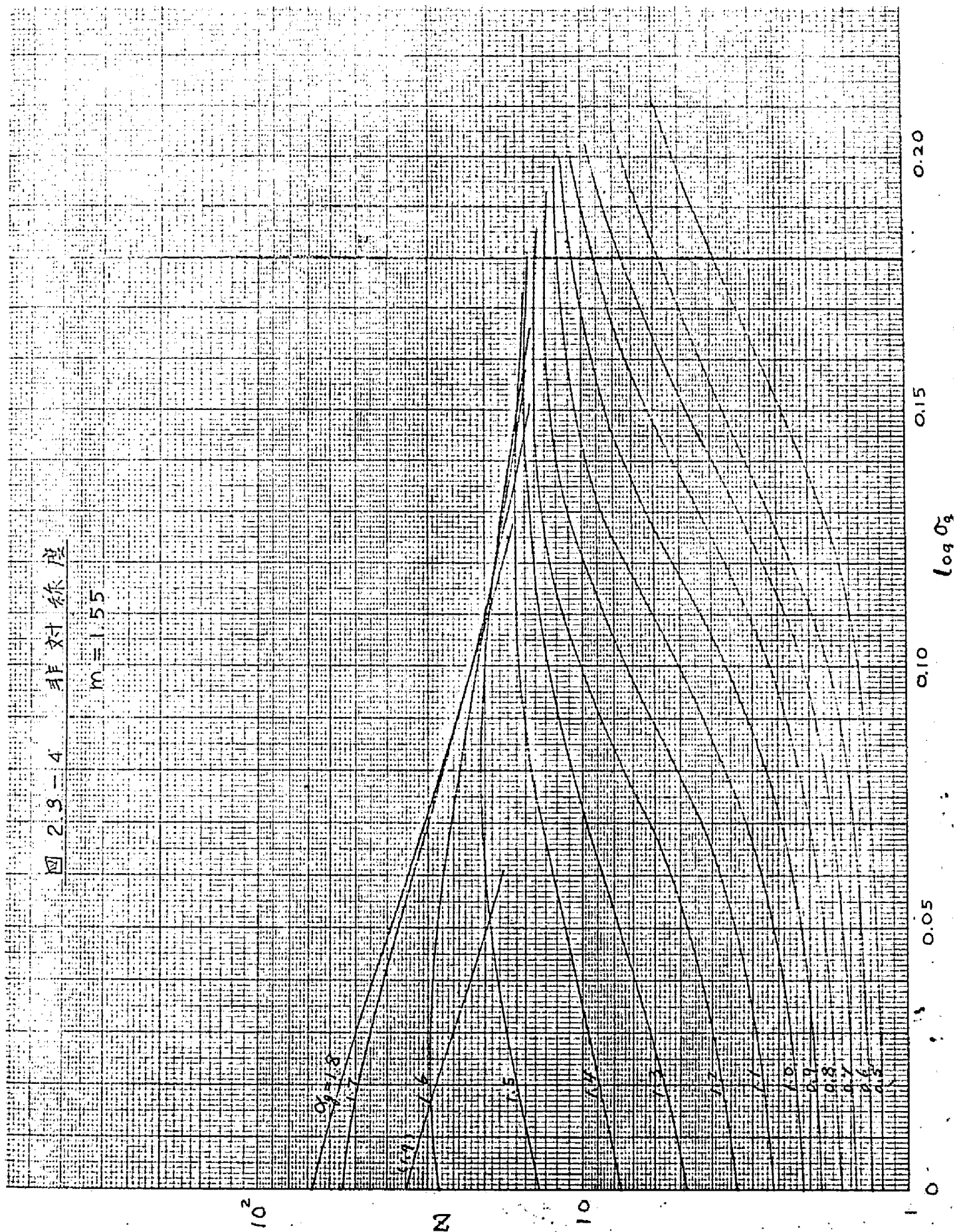


図 2.4 粒度分布推定法の例 (Run S-3)

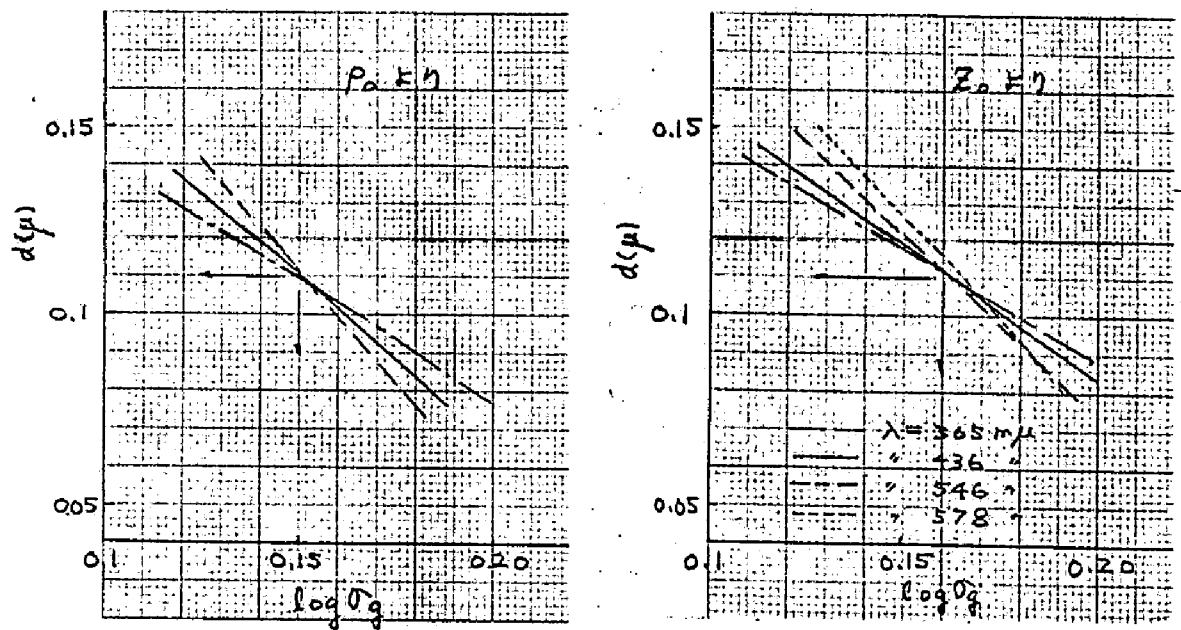
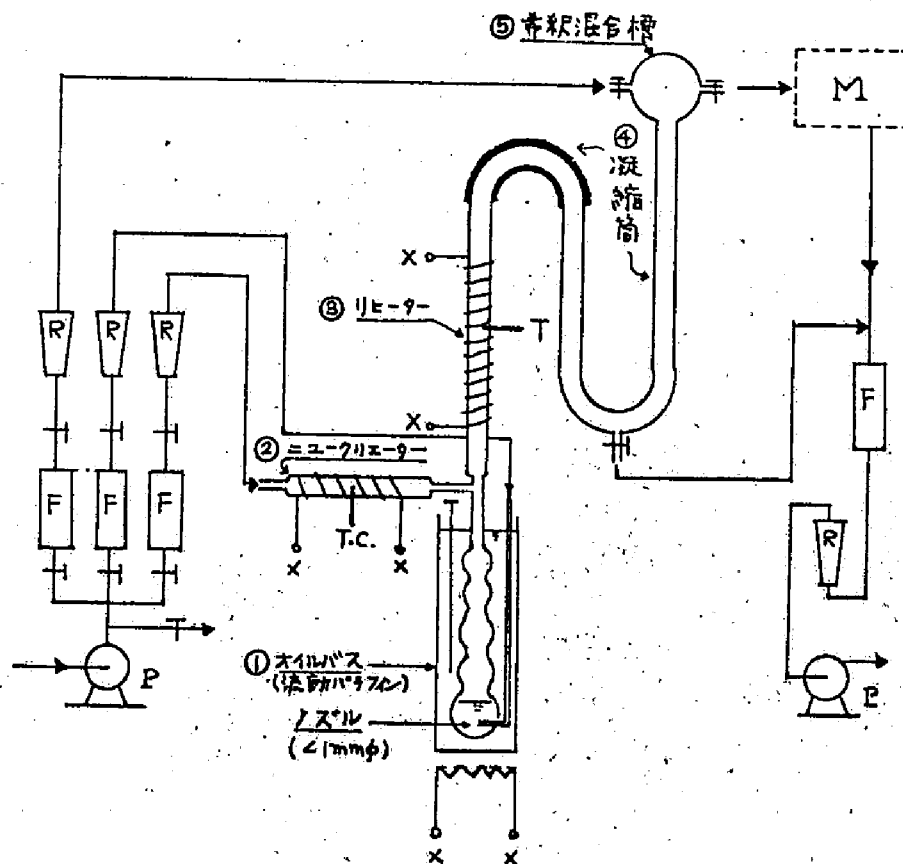


図 2.5 ミスト発生装置概略図



T: 温度計, T.C.: 熱電対, R: ロータリ, F: フィルター
P: ポンプ, X-X: 電圧調節器, M: 測定器など

写真 2.1 エアロゾル発生装置外観

(図 2.5 参照)

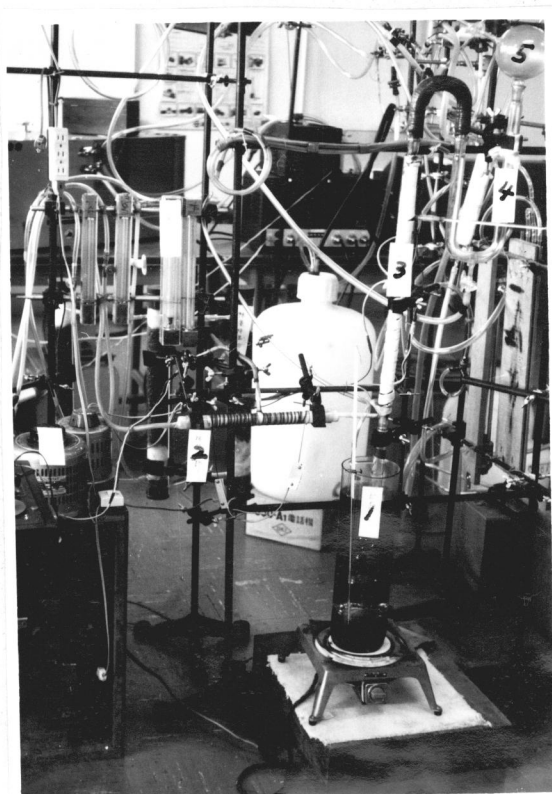


写真 2.2-1 リーデル酸粒子

RUN L-1, O_3O_2 コーティング, Cr シェドウィング (30°)

$\times 20,000$

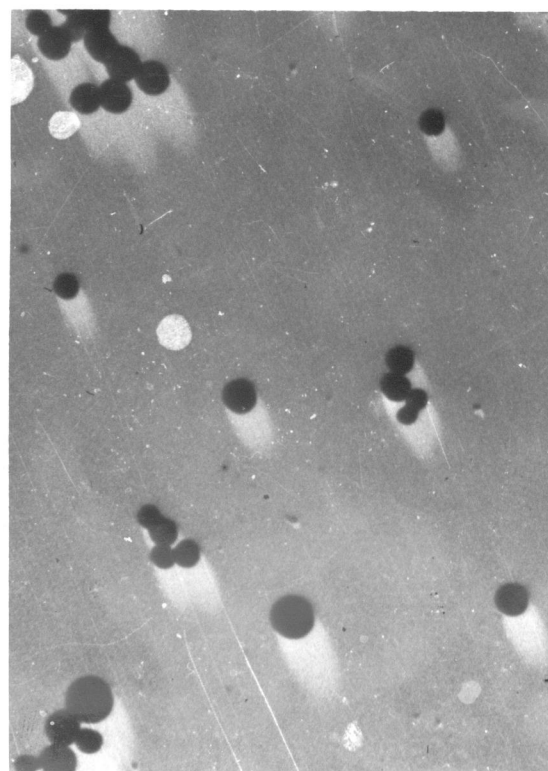


写真 2.2-2 リーデル酸粒子

RUN L-5, O_3O_2 コーティング, Cr シェドウィング (30°)

$\times 10,000$

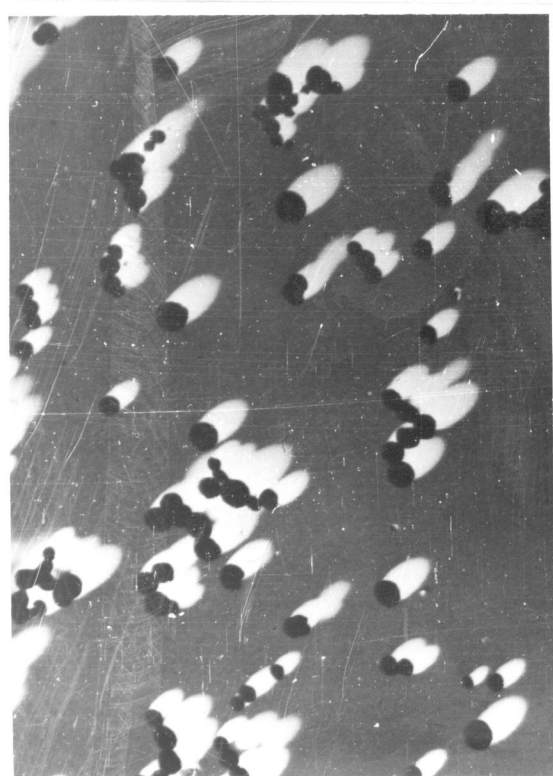


写真 2.3 TPP 粒子

Cr シェドウィング (30°), $\times 10,000$

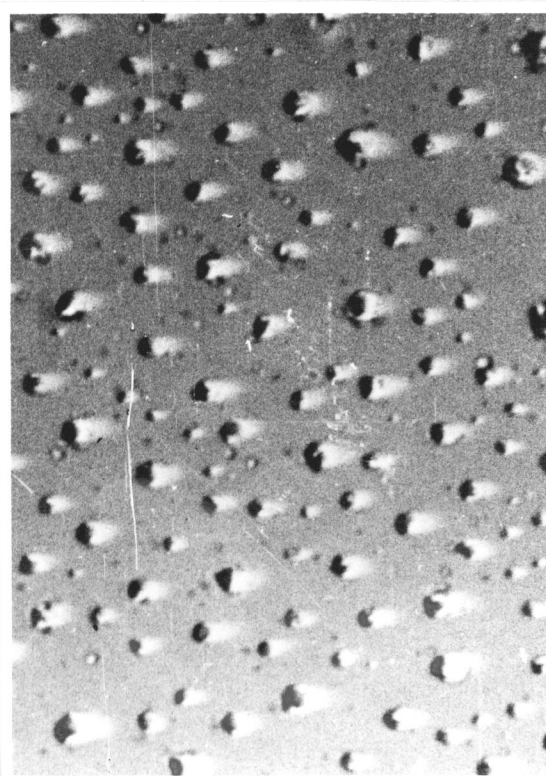


图 2.6 非对称度K对于Fresnel反射修正

$$m_{1,2} = 1.55, \quad r_f = 0.045$$

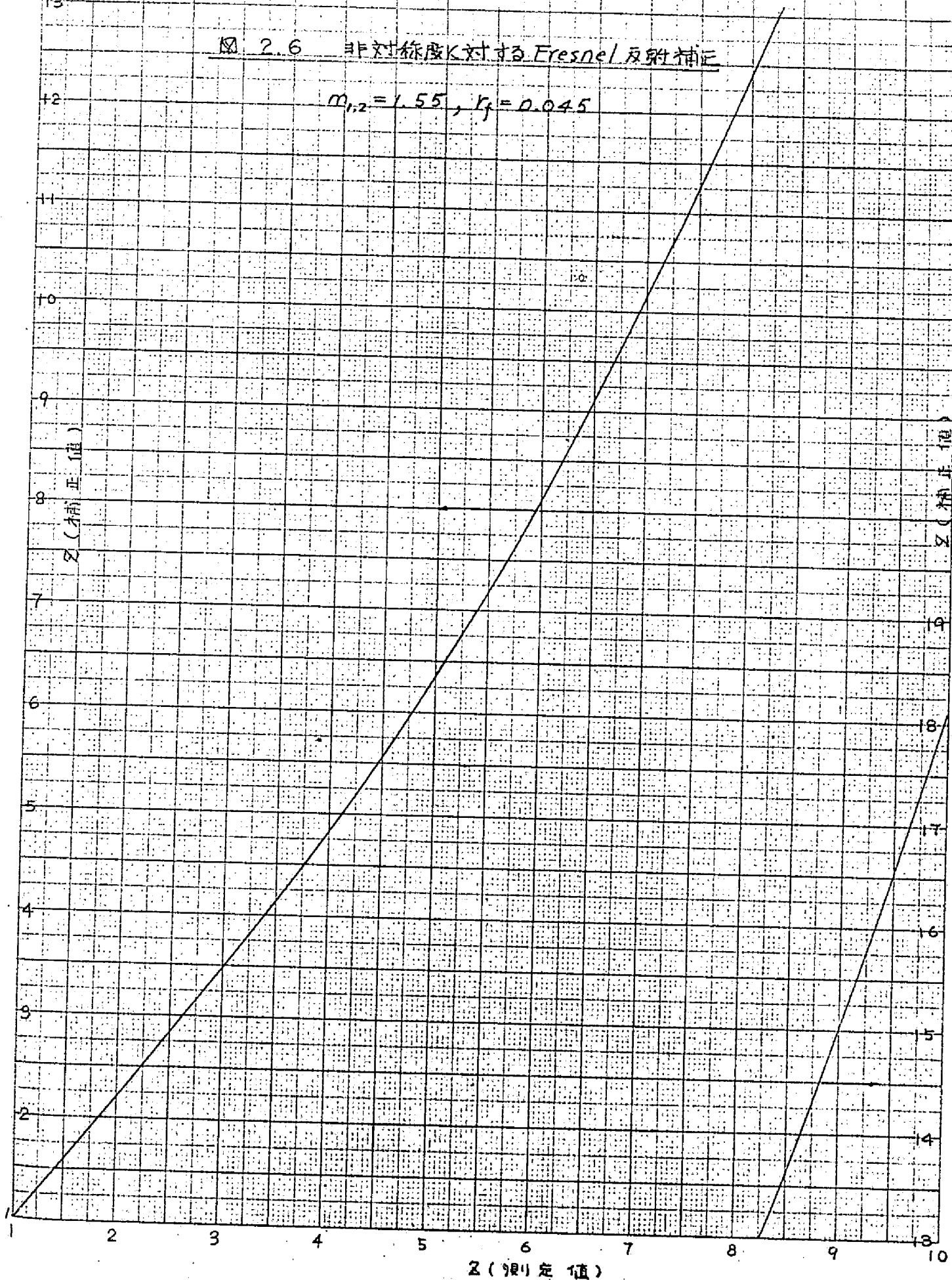
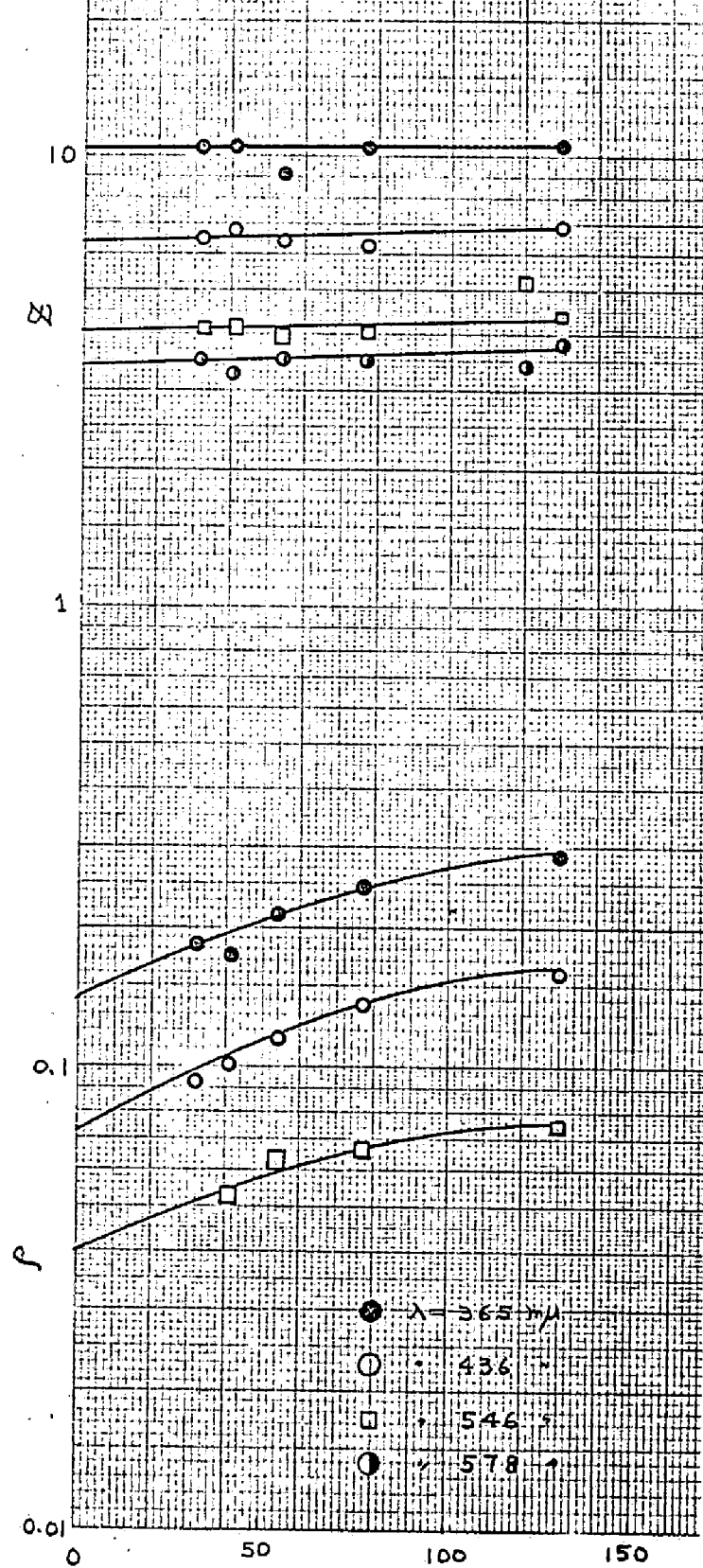


図 2.7 ρ_0, Σ_0 の推定

RUN S-3



粒子濃度比(目盛目光散乱強度)

図 2.9 粒度分布

RUN L-5

粒子数 187

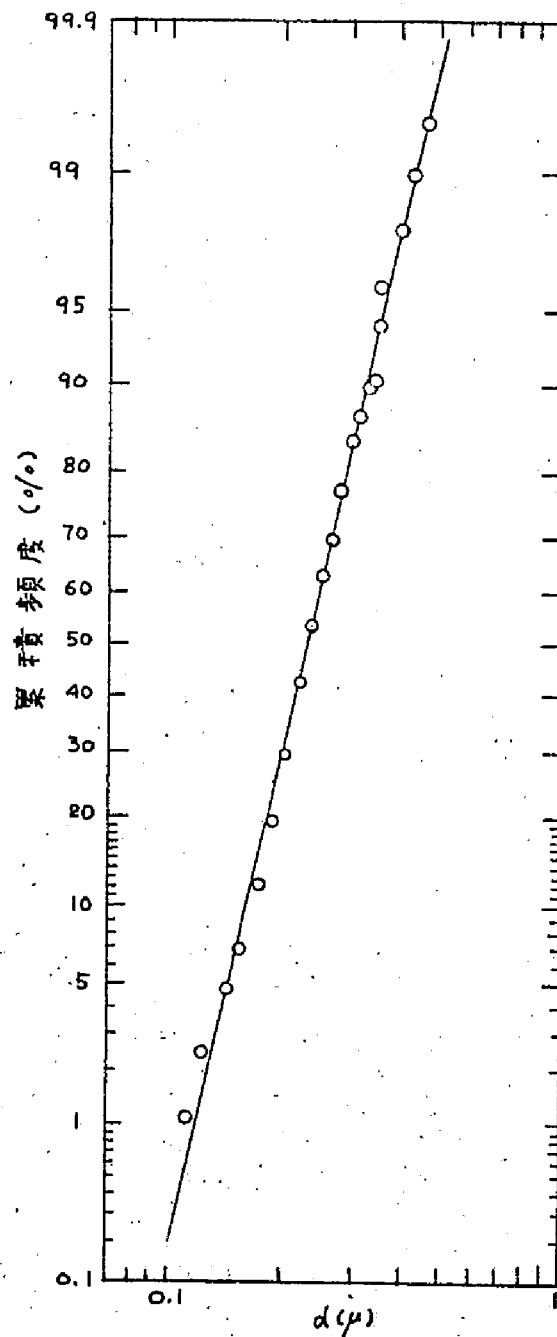
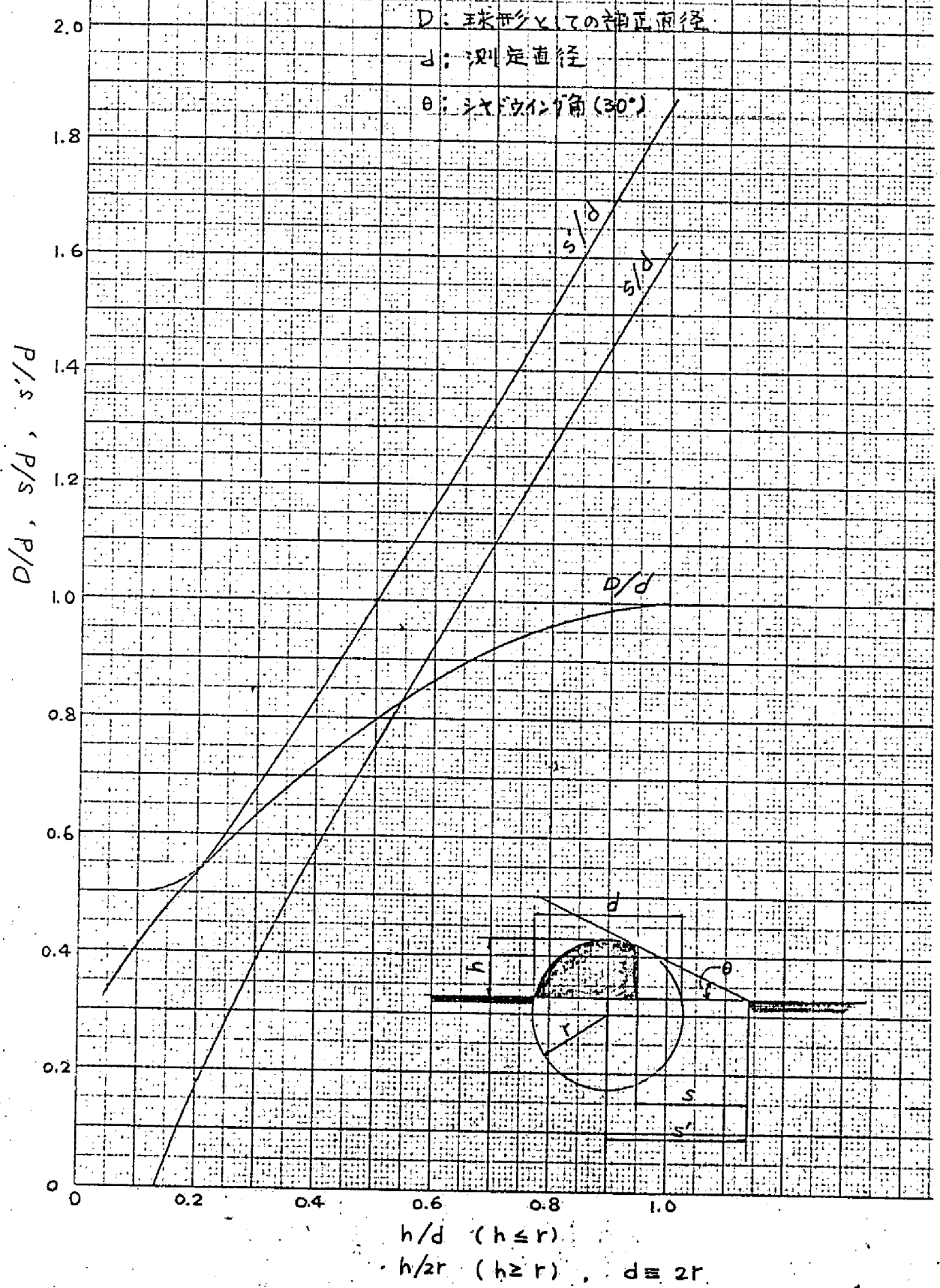
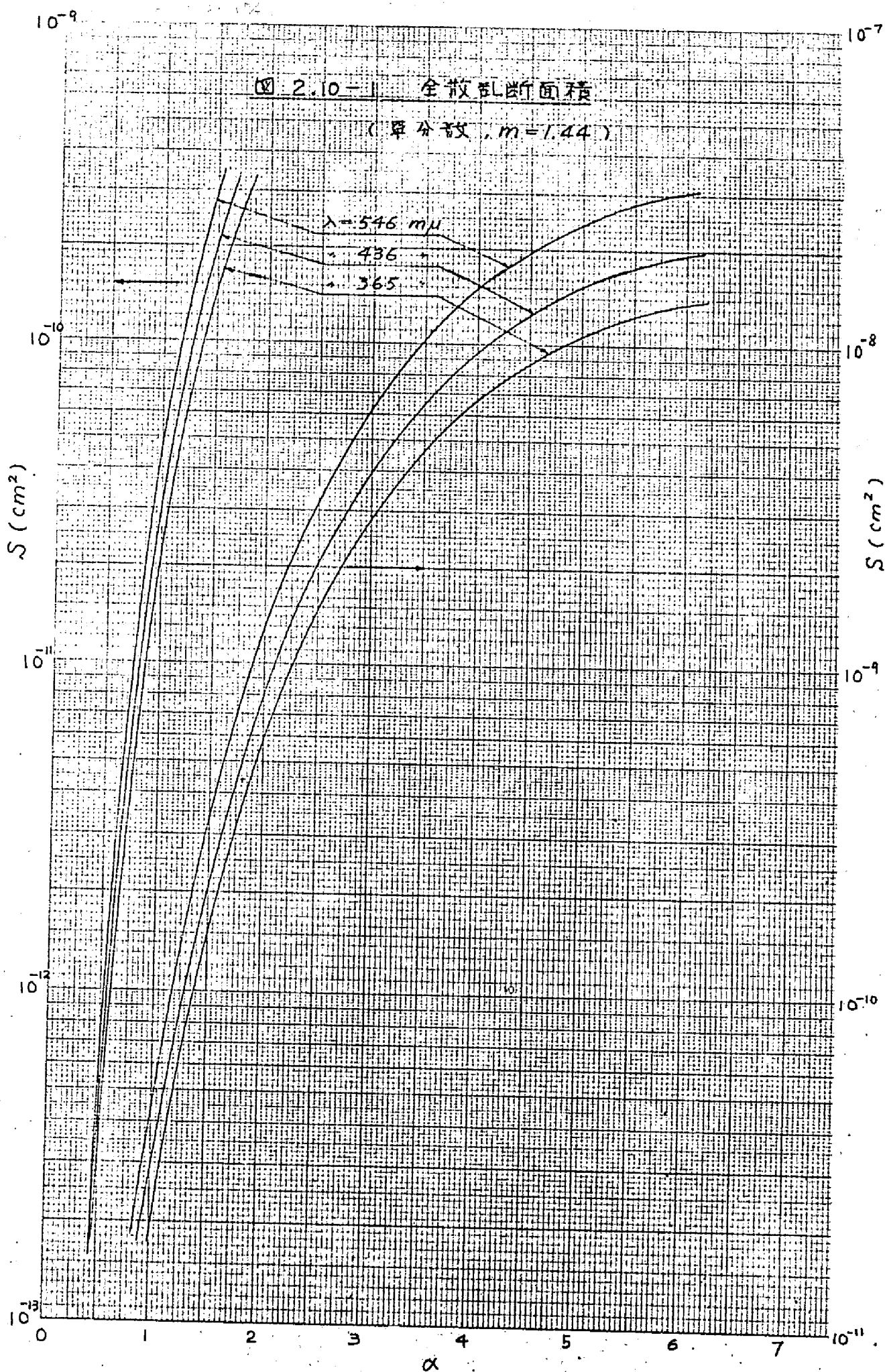


図 2.8 粒子の扁平化に対する補正





2.10-2 全散乱断面積

$m = 1.33$

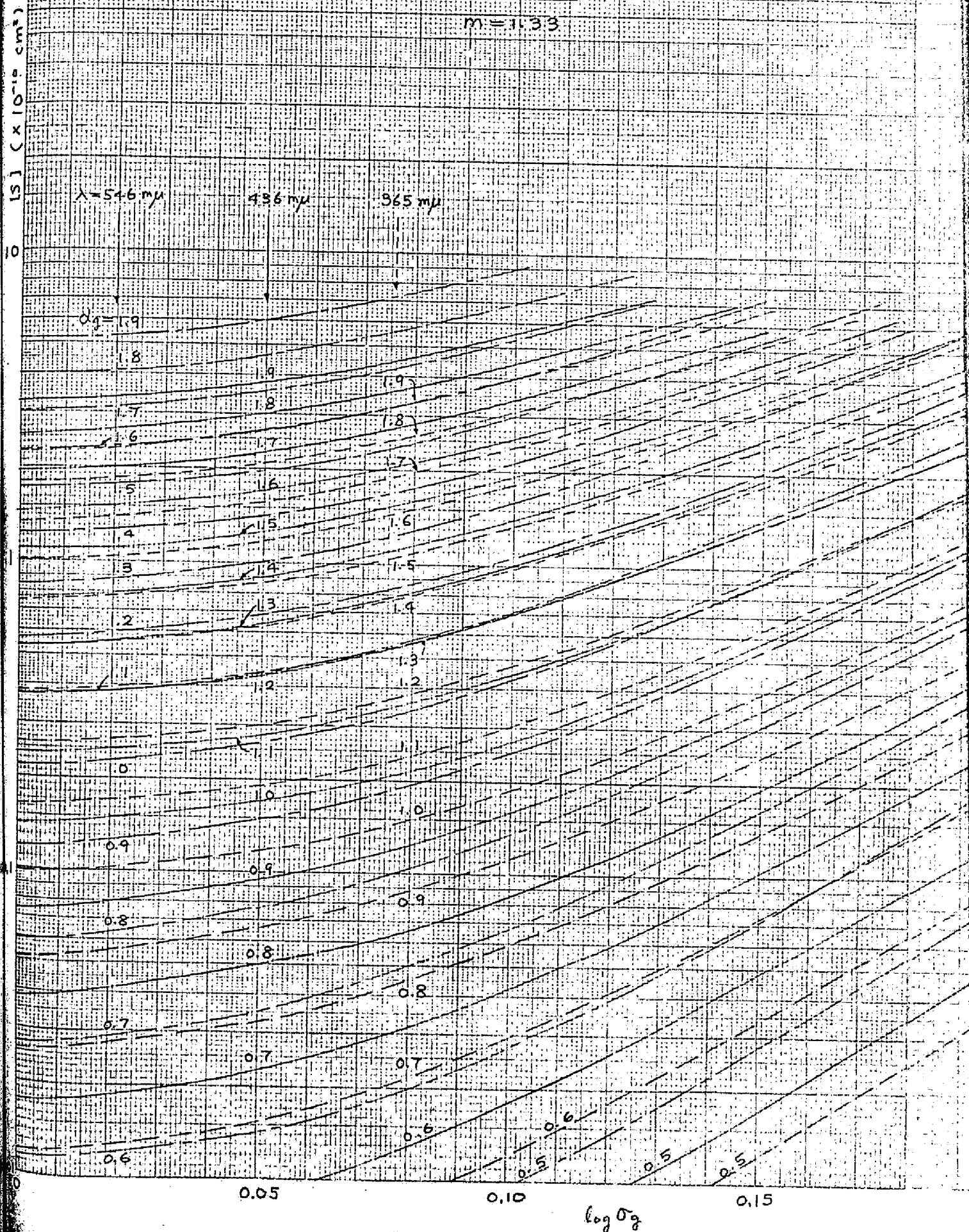
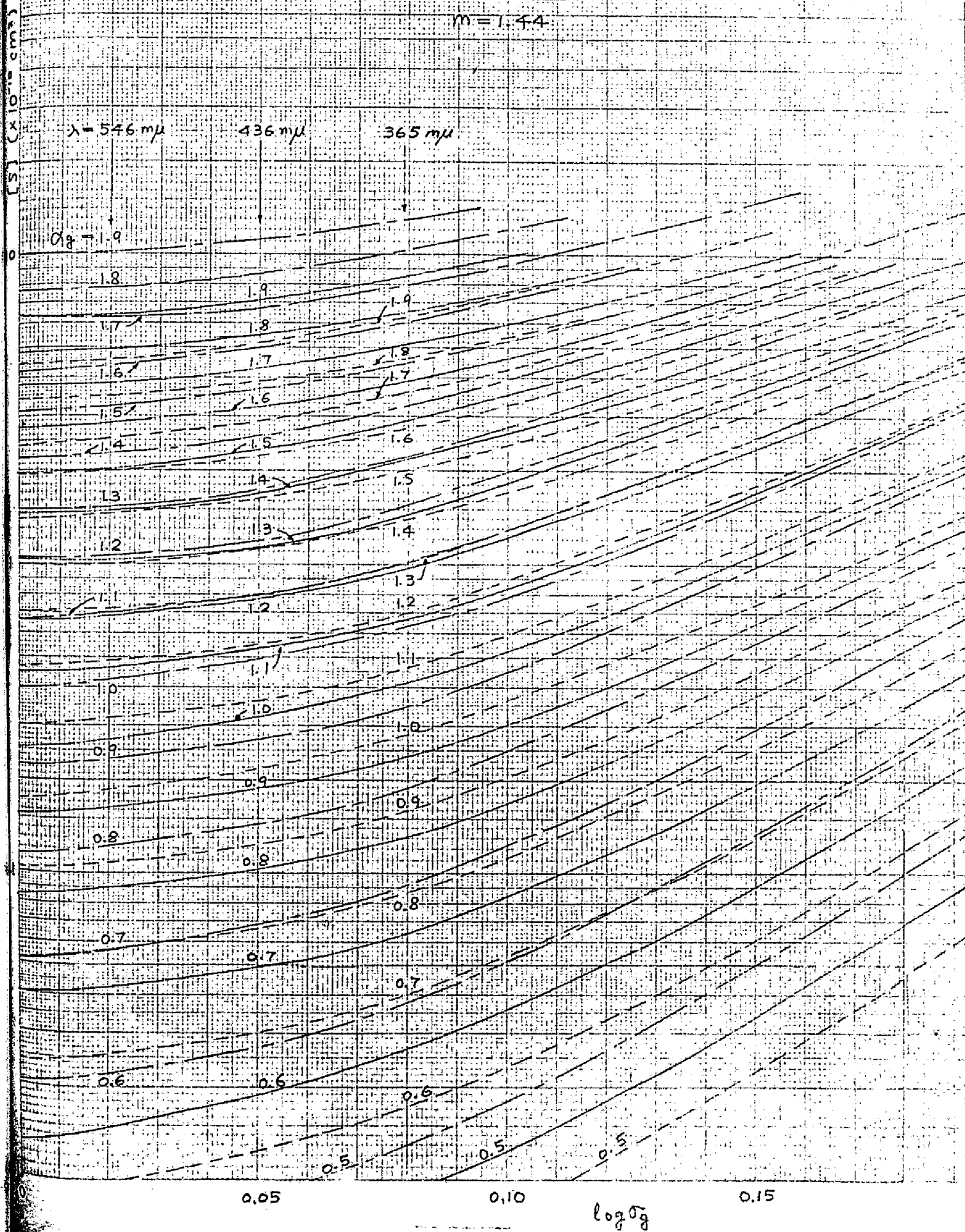


圖 2.10-3 全散亂斷面積

$m = 1.44$



2.10-4 全散乱断面積

$m=1.55$

$\lambda = 546 \text{ m}\mu$

$436 \text{ m}\mu$

$365 \text{ m}\mu$

$\sigma_2 = 1.9$

$[S] (\times 10^{-10} \text{ cm}^2)$

10

0.1

0

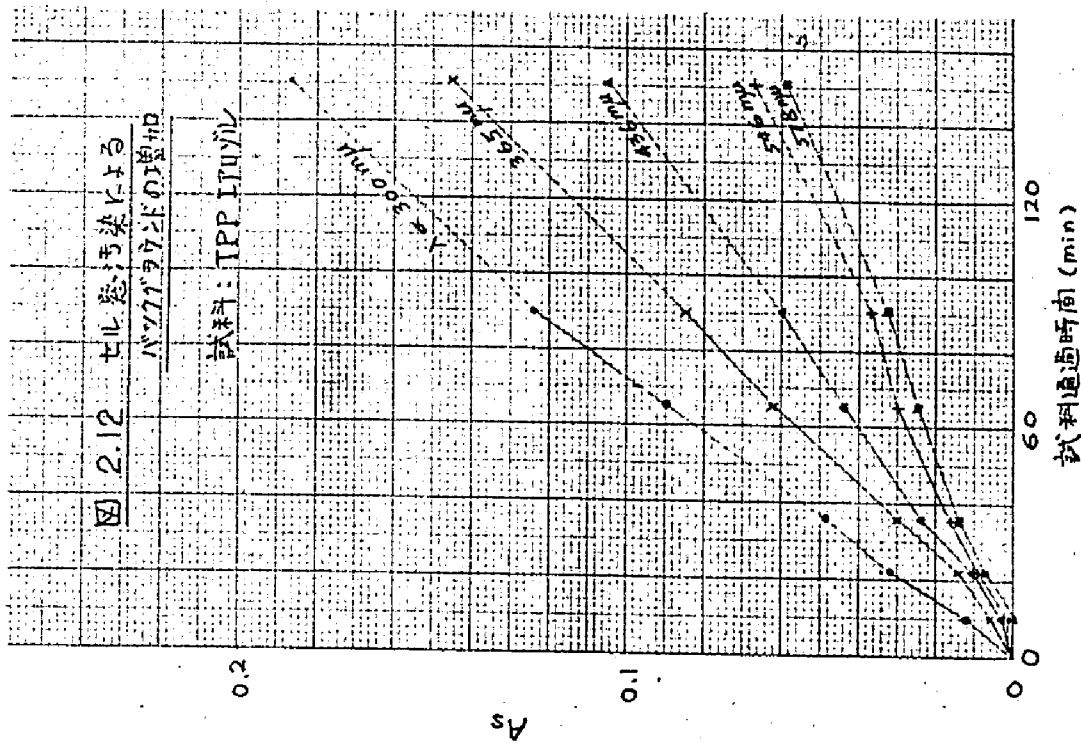
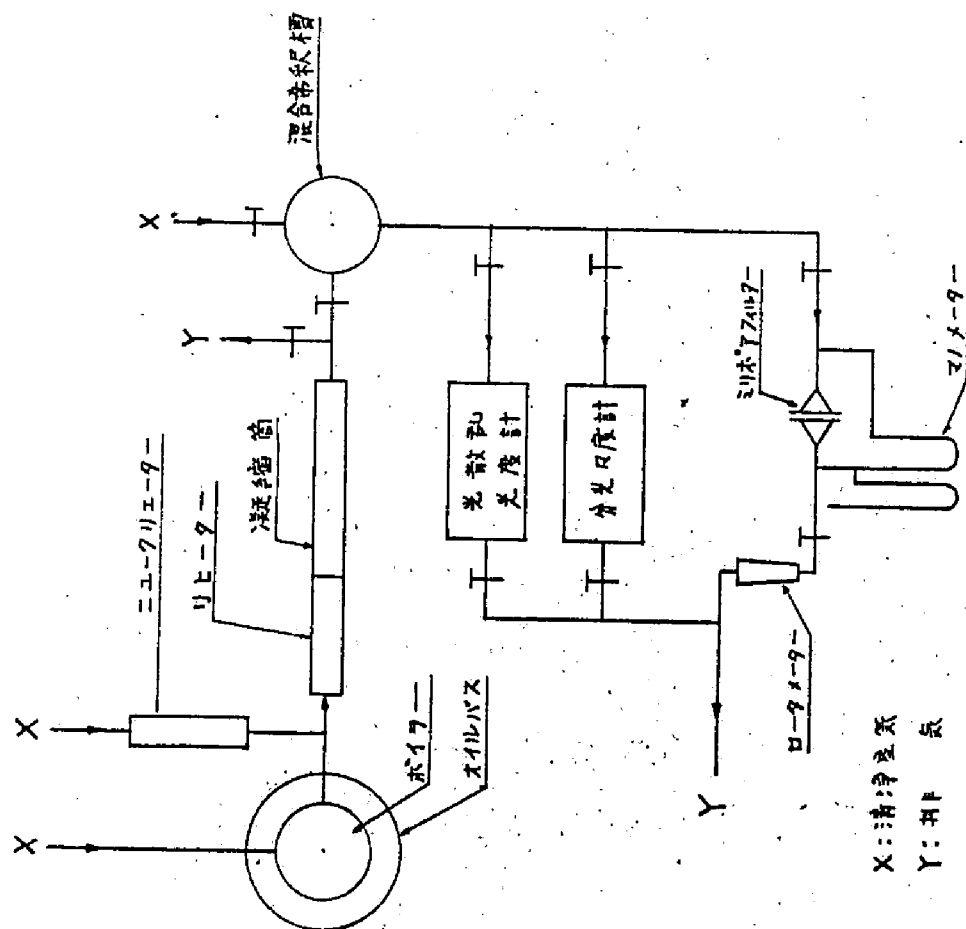
0.05

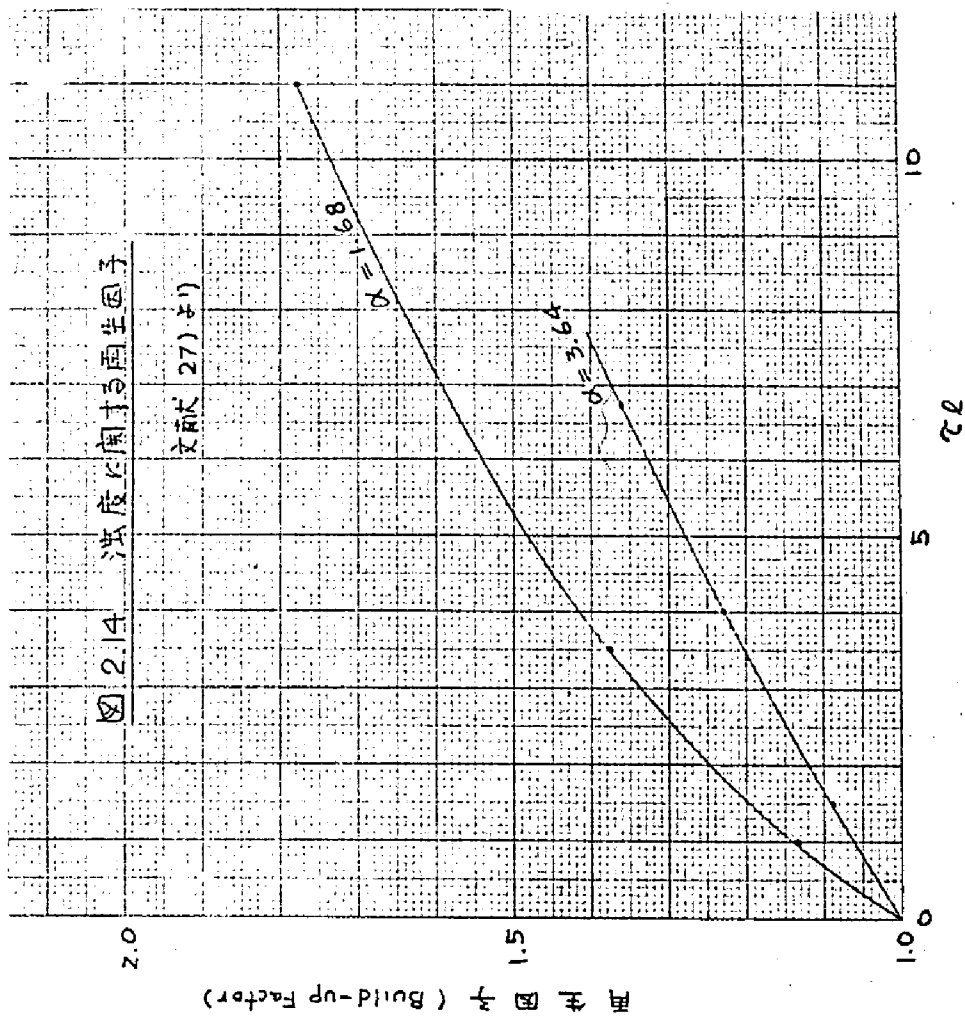
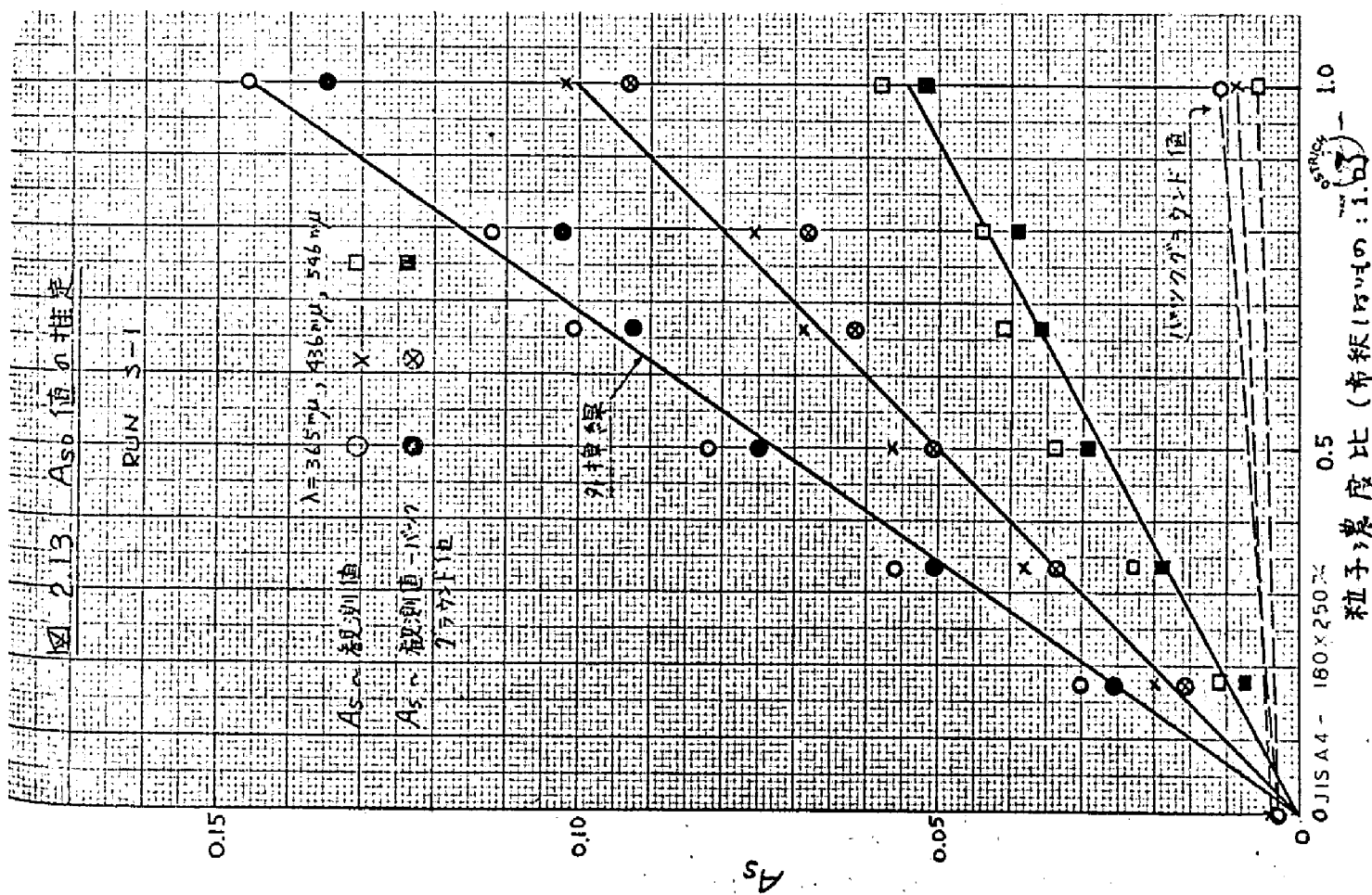
0.10

0.15

$\log \sigma_2$

図 2.11 実験装置概略図





Ⅲ 拡散チューブ法によるガスおよびエアロゾル粒子 混合物の性状解析に関する研究

3.1 概説

3.1.1 ガスのエアロゾル粒子への沈着

ガスとエアロゾル粒子とを混合すると、粒子表面附近におけるガスの濃度勾配によってガスは粒子表面に拡散沈着する。そして、沈着したガスは、粒子との化学反応、または、分子間力によって固定される。前者は化学的吸着 (Chemisorption)、後者は物理的吸着 (Physisorption) といわれ、一般にそれぞれ非可逆的または可逆的吸着である。粒子表面における化学反応速度が極めて大きいような化学的吸着、あるいは、単なる物理的吸着の場合でも沈着開始後のごく初期の段階では、粒子表面は完全沈着面 (Perfect sink) と考えてよく、飽和沈着量 — 化学的吸着であれば粒子の化学当量、物理的吸着であればガスの単分子膜の量 — まで沈着は進行するものと考えられる。

さて、このようなガスの粒子表面への沈着現象は、粒子の蒸発の逆現象として取扱われ、理論的にもこれまでいくつかの研究がある。Fuchs¹⁾によれば、半径 r の粒子への単位時間当りのガスの拡散沈着量 ϕ は次式で表わされる。

$$\phi = \frac{4\pi r D_g C_g}{\frac{r}{r+d} + \frac{4D_g}{r\alpha\bar{v}}} \quad (3.1)$$

ここに、 D は拡散係数、 C は濃度、 α は沈着率 (Accommodation factor または Sticking probability) で、粒子附近における jumping によるすれ違いがなければ $\alpha = 1$ である。 \bar{v} はガス分子の平均速度で $\bar{v} = (8RT/\pi M)^{1/2}$ 、ただし、 R はガス定数、 T はガスの絶対温度、 M はガスの分子量である。 d はガス分子の平均自由行程 (ℓ) にほぼ等しい^{2,3)} が厳密にはそうではなく、さらに立入った検討が必要とされている⁴⁾。また、添字 g はガスを、添字 p は粒子を表わすが、これらの添字は以下でも同様に用いる。Lassen⁵⁾ も気体分子運動論からほぼ同様の結論をえており、(3.1)式において、 $h = \bar{v}/4D_g$ とおいたときの次式に近い解をえている。

$$\phi = 4\pi D_g C_g \frac{hr^2}{\frac{hr^2}{r+d} + \frac{1}{\alpha}} \quad (3.2)$$

また、沈着速度 v_g は次式で与えられる。

$$v_g = \frac{hD_g}{\frac{hr^2}{r+d} + \frac{1}{\alpha}} \quad (3.3)$$

気体分子運動論によれば、 $D = \bar{v}\ell/3$ であるから、 $h = 3/4\ell$ となり、 h はおよそ 10^5 cm^{-1} のオーダーの値となる。図 3.1 はヨーソガスについて (3.3) 式を計算したものである。

いま、 $r \gg d$ ならば、一般に $1 \ll \alpha hr$ であるから、

$$\phi = 4\pi r D_g C_g \quad (3.4)$$

となり、Smoluchowski⁶⁾ の拡散沈着式と同じように、沈着量は粒径に比例することになる。また、 $r \ll d$ ならば、一般に $d \gg \alpha hr^2$ であるから、

$$\phi = 4\pi r^2 \alpha h D_g C_g \quad (3.5)$$

となり、沈着量は粒子表面積に比例する。(3.4)、(3.5) 式は、Lassen^{5,8)} が、 $R_{\text{P-T}}$ 崩壊生成物の DOP 粒子への沈着実験を行なうことにより、その妥当性を確めているが、ヨーソガスの金属フュームへの沈着量を Conifuge を用いて測定したところ、沈着量は粒径の 2～3 乗に比例するという実験報告⁷⁾ もあり、なお検討すべき点が残されている。

3.1.2 拡散チューブ法の理論と応用

断面積の一定な流路において、層流状態でガスまたはエアロゾルを流すと、流路壁へのブラウン運動による拡散沈着により、ガスまたはエアロゾル粒子の濃度は減少していく。いま、流路を円管であるとする、この現象は次式で表わされる。

$$u \frac{\partial C}{\partial x} = D \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} \right) \quad (3.6)$$

ただし、 x は円管軸に沿う座標で、入口からの距離、 ρ は半径方向の距離、 u は流速、 D は拡散係数である。なお、 x 方向の拡散の項、すなわち $\partial^2 C / \partial x^2$ は無視している。ここで、管内の流速分布が ρ についての二次放物線で表わされるものとすれば、

$$u = \frac{2Q}{\pi a^4} (a^2 - \rho^2)$$

ただし， a は円管の半径， Q は流量である。すなわち，(3.6)式はつぎのようになる。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \rho} - \kappa (a^2 - \rho^2) \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (3.7)$$

ただし， $\kappa = 2Q/\pi a^4 D$ である。また，円管内壁はこのガスまたは粒子に対して完全沈着面として働くものとすれば，境界条件はつぎのようになる。

$$x = 0 \quad : \quad C = C_0 \quad (0 < \rho < a)$$

$$\rho = a \quad : \quad C = 0 \quad (0 < x)$$

(3.7)式の解にはいくつかのものがある^{9,10)}が，なかでも実験的にも実証され，現在最も広く用いられている解はGormley and Kennedy¹¹⁾の解であって，円管中の断面平均濃度 \bar{C} について次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{\bar{C}}{C_0} &= 0.8191 e^{-3.657\mu} + 0.0975 e^{-22.3\mu} + 0.0325 e^{-57\mu} \\ &+ \dots \\ \mu &\geq 0.0312 \end{aligned} \quad (3.8a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{C}}{C_0} &= 1 - 2.56 \mu^{2/3} + 1.2 \mu + 0.177 \mu^{4/3} + \dots \\ \mu &< 0.0312 \end{aligned} \quad (3.8b)$$

ただし， $\mu = \pi D x / Q$ である。図3.2は(3.8)式の計算図である。く形断面流路についても同様にいくつかの解^{12~14)}がある。

(3.8)式において， x/Q が与えられ， C_0 ， \bar{C} を測定すれば， D ，すなわちエアロゾル粒子の場合であればその粒径を求めることができるわけである。このような方法で拡散係数を求める方法のうち，円管を用いるものを，拡散チューブ(Diffusion Tube，以下D.T.と記す)法，く形管を用いるものをDiffusion Channel法，とくに多層く形断面の場合これをDiffusion Battery法と呼ぶが，これらはこれまでも単分散エアロゾル粒子の粒径測定に広く用いられてきた。^{14~17)}さらに，この方法が多分散粒子の粒度分布測定にも使用できるよう，Fuchsら¹⁸⁾はDiffusion Channelについて，粒子の粒度分布を対数正規分布(幾何平均半径： r_g ，幾何標準偏差： σ_g)と仮定し， $r_g = 10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ cm}$ ， $\log \sigma_g = 0(0.1)0.4$ の場合の \bar{C}/C_0 の値を計算している。また，Thomas¹⁹⁾は，いくつかのDiffusion Channelを同時に用いて，粒子の粒度分布の概略を求める方法を提案している。

さて，以上の方法を適用するには，多くの異なった μ の値についての測定が必要なため，一つの試料に対して実際には何本かのD.T.を用意しなければならない。これに対して，

沈着量そのものを測定することができれば，一本のD.T.における異なった μ （すなわち x ）についての沈着量から，全く同様にして拡散係数を測定することができる。この方法はBrowning, Jr. ら²⁰⁻²⁵⁾によって，放射性ヨウ素ガスおよびその混合物の性状解析に用いられた。Browning, Jr. らは普通は銀管を用いたが，さらに，活性炭を内面に固着させたもの，ゴムライニングをほどこしたものなど，種々の材料のD.T.を直列または並列に連結したComposite tubeを用い²⁶⁾，ガスやエアロゾルの物理化学的な性状の分析を行なっている。

3.2 ガスでラベルされたエアロゾル粒子の測定

3.2.1 粒度分布測定

D.T.内の単位長さ当りの沈着量 w を(3.8 a)式から求めると次式をうる。

$$\begin{aligned} w &= \bar{C}_x - \bar{C}_{x+1} \\ &= C_0 Q T \left\{ 0.8191 e^{-3.657\mu} \left[1 - e^{-3.657\pi D/Q} \right] \right. \\ &\quad \left. + 0.0975 e^{-22.3\mu} \left[1 - e^{-22.3\pi D/Q} \right] \right. \\ &\quad \left. + \dots \right\} \end{aligned} \quad (3.9)$$

ただし， T はD.T.による試料採取時間である。入口附近の単位長さ当りの沈着量 w_0 との比をとると，

$$\xi = \frac{w}{w_0} = \frac{0.8191 e^{-3.657\mu} \left[1 - e^{-3.657\pi D/Q} \right] + \dots}{0.8191 \left[1 - e^{-3.657\pi D/Q} \right] + \dots} \quad (3.10)$$

また， $\pi D/Q \ll 1$ であれば次式となる。

$$\begin{aligned} \xi &= 0.4284 \left\{ e^{-3.657\mu} + 0.7259 e^{-22.3\mu} + 0.6086 e^{-57\mu} \right. \\ &\quad \left. + \dots \right\} \end{aligned} \quad (3.11)$$

図3.3は(3.11)式の計算図である。

さて，エアロゾル粒子へのガスの沈着量は(3.2)式で表わされ，これは沈着がほぼ飽和沈着量に達するまで適用されることがLassen ら⁵⁾によって確かめられている。いま， $\alpha = 1$ とすれば，(3.2)式は近似的につぎのようになる。

$$\phi \doteq 4\pi D_g C_g \frac{hr^2}{1+hr} \quad (3.2)'$$

すなわち，ガスでラベルされた，粒度分布関数 $f(r)$ をもつ多分散粒子の D.T. 内における沈着量を，粒子に吸着されたガスの量について表わすものとする，(3.10) 式はつぎのように表わされる。

$$\xi = \frac{\int_{r_1}^{r_2} w(r) \frac{hr^2}{1+hr} f(r) dr}{\int_{r_1}^{r_2} w_0(r) \frac{hr^2}{1+hr} f(r) dr} \quad (3.12)$$

図 3.4 は，下記の条件のもとに (3.12) 式を計算したものである。なお，計算には東京大学大型電子計算機を用いた。

$$h = 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\pi x/Q = 1 \sim 2 \times 10^4 \text{ sec/cm}^2$$

$f(r)$ は対数正規分布であって， $r_g = 10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ cm}$ ， $\log \sigma_g = 0, 0.041, 0.082, 0.123, 0.164, 0.204$ 。

すなわち，D.T. の入口から，異なったいくつかの距離における沈着ガス量（エアロゾル粒子に吸着されて沈着したガスの量）を測定し，その沈着曲線を求めることにより，図 3.4 からその粒度分布を求めることができる。

3.2.2 単分散粒子の粒子数濃度測定²⁷⁾

ガスとエアロゾル粒子とを t 時間混合したときの単位体積中のガス量 C_g と，エアロゾル粒子に吸着されたガスの量 C_p とは，(3.2)' 式を用いると次式で表わされる。

$$C_g = C_{g_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau} N\right) \quad (3.13)$$

$$C_p = C_{g_0} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau} N\right) \right\} \quad (3.14)$$

ただし，

$$\frac{1}{\tau} = 4\pi D_g \frac{hr^2}{1+hr}$$

また， C_{g_0} は混合前のガス濃度， N は粒子数濃度である。厳密には，上式は粒子表面がガスに対して完全沈着面として働く間に限ってなりたつことはいうまでもない。さて，あらかじめ混合され，それぞれ (3.13)，(3.14) 式で表わされるような，ガス濃度をもつガスおよびエアロゾル粒子の混合物が D.T. を通過するとき，D.T. 内でのガスの粒子

への吸着は無視できるものとする、D.T. 内での単位長さ当りの沈着ガス量は、(3.9)式から、ガスおよびエアロゾル粒子について、それぞれ次式で表わされる。

ガスの場合：

$$w_g = C_{g_0} e^{-\frac{t}{\tau} N} Q T \{ 0.8191 e^{-3.657 \mu} [1 - e^{-3.657 \pi D_g / Q}] + \dots \} \quad (3.15)$$

エアロゾル粒子の場合：

$$w_p = C_{p_0} (1 - e^{-\frac{t}{\tau} N}) Q T \{ 0.8191 e^{-3.657 \mu'} [1 - e^{-3.657 \pi D_p / Q}] + \dots \} \quad (3.16)$$

ここに、 $\mu = \pi D_g x / Q$ 、 $\mu' = \pi D_p x / Q$ である。すなわち、両者の比は、(3.15)、(3.16)両式の中のそれぞれ第1項のみをとれば

$$\eta = \frac{w_g}{w_p} = \frac{e^{-\frac{t}{\tau} N}}{1 - e^{-\frac{t}{\tau} N}} \cdot \frac{D_g}{D_p} \cdot e^{-3.657 \pi x (D_g - D_p) / Q} \quad (3.17)$$

となる。とくに入口付近においては、上式で近似的に $x = 0$ とおけば、

$$\eta_0 = \frac{e^{-\frac{t}{\tau} N}}{1 - e^{-\frac{t}{\tau} N}} \cdot \frac{D_g}{D_p} \quad (3.18)$$

となる。D.T. 内の各部分における w_g, w_p の値は、粒子が単分散であれば、片対放紙上でほとんど直線的に変化するので、 η_0 をこの二直線から推定することはさして困難なことではなく、したがって、 η_0 の値から N の値が求まり、さらに混合時間 t が知られておれば粒子数濃度 N を求めることができる。図 3.5 は $D_g = 0.08 \text{ cm}^2/\text{sec}$ としたときの (3.18) 式の計算図である。

3.2.3 単分散粒子へのガス沈着量の測定²⁸⁾

エアロゾル粒子に吸着されたガス量は、(3.9)式において、 C を ΦN で置きかえることによってえられる。すなわち、D.T. の入口附近の沈着量について、(3.9)式の右

辺第1項のみをとって表わせれば次式となる。

$$w_{g_0} = 0.8191 \Phi NQT \left[1 - e^{-3.657 \pi D_p / Q} \right] \quad (3.19)$$

したがって N が知られておれば, w_{g_0} を測定し, あるいは, 実際には $x=0$ 以外の点の測点値からの外挿によってこれを推定することにより, Φ を求めることができる。なお, ガス, エアロゾル粒子混合物についても, 同様にして, (3.9) 式からそれぞれの濃度を求めることができる。

3.2.4 実験装置および実験法

1) 放射性ヨードガスの発生

原子炉事故時の安全解析を考慮し, また, 実験技術上の便利さから, ガスとしては放射性ヨード (^{131}I) ガスを用いる。ヨードガスの実験室内での発生法には種々あるが^{29,30)} ヨードが NaI 溶液として与えられるときの発生法を大別するとつぎのとおりである。

① NaI 溶液を酸化する^{31~33)}。酸化剤としては H_2O_2 , KIO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ などを用い, H_2SO_4 または HCl を加えて酸性溶液中で酸化する。

② NaI 溶液を蒸発固化し, これに重クロム酸カリ粉末を加えて加熱 ($> 100^\circ\text{C}$) する³⁴⁾。

③ NaI 溶液を蒸発固化し, これをさらに加熱 ($> 250^\circ\text{C}$) する⁸⁾。

④ NaI 溶液に PdCl_2 を加えて PdI_2 を沈殿させ, これを乾固して加熱 ($> 1000^\circ\text{C}$) する³⁵⁾。

これらのうち, ②, ③, ④は乾式法であって, 発生した I_2 ガスを凝縮管で一たん捕集して再熱すればさらに高純度の I_2 ガスがえられる。このほか, ヨードが単体や適当な化合物の形で他のものと共存しているときは抽出法が用いられる^{34,36,37)}。こゝでは, 乾燥状態の, できるだけ純粋な I_2 ガスを簡単に発生させうるものとして③の方法を用いる。すなわち, 市販の Na^{131}I 溶液 (Na_2SO_3 溶液にしてある) 約 5 mc に約 10 g の Na^{127}I を加え, これに水を加えて一たん均一に溶解した後, サンドバスおよび (または) 赤外線ランプで除々に蒸発固化し, これを石英加熱管内で加熱して I_2 ガスを分解発生させる。加熱温度は $250 \sim 600^\circ\text{C}$ であるが, 図 3.6 にみられるように, この範囲では I_2 ガス発生量は温度に関して指数関数的に増大する。 I_2 ガスの比放射能はウエル型シンチレーションカウンタによる測定では $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3 \text{ cpm}/\mu\text{g}$ 程度であった。 I_2 ガスの化学定量は, インピンジャーを用い, 5% KI 溶液で二段捕集し, 澱粉溶液を指示薬としてチオ硫酸ソーダで滴定した。発生した I_2 ガスの拡散係数は図 3.7 に示すように, D.T. 測定では約 $0.08 \text{ cm}^2/\text{sec}$ で, そのほかに微小エアロゾル粒子などの不純物の混入はほとんど検出されなかった。この拡散係数の値は Parker²⁵⁾, de Nordwall³⁸⁾ らの測定値ともよ

く一致している。

2) 金属フュームの発生

エアロゾルとしては、交流高圧スパーク法によって発生させた金属フュームを用いた。発生源となる金属は、 Ag , Cu (ともに 1 mm ϕ 線), Al , Zn (ともに厚さ約 1 mm , 巾約 2 mm のリボン) で、それぞれ高純度のものを用いた。高圧発生装置は市販ネオントランスで、最高電圧は 15 KV, A.C. である。金属間のギャップは $2\sim 8\text{ mm}$ で固定し、フュームの発生を定常に保つように消費電力を電力計で監視しこれを調節した。発生したフュームの粒径は、 $^{131}\text{I}_2$ ガスでラベルし、D.T. で測定したところでは、図 3.8 に示すように $10\sim 20\text{ \AA}$ で、ほとんど単分散であった。なお、電子顕微鏡による顕鏡では、各フュームともかなり球形に近い。写真 3.1 は Al フュームの顕鏡写真の一例である。また、図 3.8 の実験値は、異なった日時において、同一条件で ($^{131}\text{I}_2$ ガスの条件は異なる) 測定したものであるが、その再現性はかなり良い。

これとは別に、 Ag , Zn については、原子炉 (KURR) 内で、発生源となる金属 (Ag , Zn) を放射化し、これからえられた放射性フュームを直接 D.T. に導いて粒径を測定したが、比放射能が低く ($^{110m}\text{Ag}: 6\mu\text{c}/\text{mg}$, $^{65}\text{Zn}: 1.4\mu\text{c}/\text{mg}$) 十分の検出ができなかった。この場合の照射は、KURR の水圧輸送管 (熱中性子束: $2\times 10^{14}\text{ n/cm}^2\cdot\text{sec}$) で約 10 時間行なったが、今後この種の実験を行なうときは、さらに 10 倍程度の比放射能がえられるよう考慮すべきである。Browning, Jr. ら²¹⁾ は、ほぼ同様の方法で Al フュームを発生させているが、粒径は 40 \AA 程度である。また、Harvey ら³⁹⁾ は、直流高圧スパークにより種々の金属フュームを発生させ、その大きさと結晶構造とを観察したが、これによると粒径はかなり小さく 10 \AA 以下である。なお、このような微小粒子にヨースガスが沈着した時の粒径の変化を検討するため、上述の放射化された Ag フュームに非放射性のヨースガスを沈着させて、D.T. により拡散係数を測定したところ、図 3.9 に示すように、不十分な測定であるが、測定誤差以上の差は認められなかった。

3) Pollak Counter による粒子数濃度測定

フュームの粒子数濃度は、試作の Pollak Counter で測定した。用いた装置は Pollak ら⁴⁰⁾ の装置に類似のものであるが、光源には顕微鏡用タングステンランプを、受光光電管には東芝 PV-22 を、増巾器は試作したものを用いた。写真 3.2 はその外観である。検定曲線の作成には粒子数の絶対測定が必要であるが、現有設備では不可能なので、希釈率を種々変えて濃度比による検定を行なったところ、Pollak の検定曲線と十分の一致をみたので、これをそのまま用いた。図 3.10 がその検定曲線である。

4) 拡散チューブ

D.T. には、内径 6 mm , 長さ $20\sim 50\text{ cm}$ の銅管を用いた。使用前には内面を塩酸、

アセトンで十分洗浄後乾燥させる。ヨーソガスに対しては銀管が最良であるが、銅管もほぼこれに近い性能をもっている。Gallimore ら⁴¹⁾は、同様の実験目的にアルミニウム管を用いているが、ヨーソガスに対する吸着容量は必ずしも十分ではない。D.T. 内の試料通過速度はおおむね 10 cc/min ($Re=2.5$) 以下とした。

5) その他

放射能測定は、D.T. を $1 \sim 2 \text{ cm}$ の長さに切断し、ポリエチレンピンで密封して、ウェル型シンチレーションカウンターで測定した。

実験装置の概略を図 3.1 1 に示すが、ヨーソガスの不必要な沈着を防ぐために、配管材はできるだけガラスを用いた。ビニール、ポリエチレン類は、ヨーソガスによる汚染がガラスに比してかなり大きい^{32, 42)}ので、その使用は最小限にとどめた。また、放射化されたフュームを用いる実験は、京都大学原子炉実験所のジュニアケープ内で行なった。写真 3.3 にその外観を示す。

3.2.5 実験結果と考察

実験は、ヨーソガス濃度、粒子数濃度、混合時間を変えながら、ヨーソガスの粒子への沈着量を測定した。多分散粒子の粒度分布測定の実験は行っていない。

表 3.1 は実験結果の総括表であるが、結果を要約するとつぎのとおりである。

①混合時間が $10 \sim 240 \text{ sec}$ の範囲では、混合時間による沈着量の差は認められなかった。図 3.1 2 はその一例である。このことは、粒子へのガスの沈着速度が極めて遅く、沈着量はごく短時間に飽和沈着量に達することを示しており、したがってこのような場合は、混合時間の差による沈着量の違いから粒子数濃度を測定するという 3.2.2 の方法は十分適用できなかった。この方法を適用するには、飽和沈着量に達する前のごく微量の沈着量が検出できるように、ガスの比放射能を大きくする必要がある。

②飽和沈着量は銀が最も大きく、ついで銅、アルミニウムの順であるが、銀、銅の差はごく小さい。

③粒子の単位表面積当りの飽和沈着量は極めて大きい。また、Clough ら⁴²⁾の実験値から、低濃度のヨーソガスの場合の飽和沈着量を推算し、あわせて図 3.1 3 に示したが、本実験におけるような高濃度の場合でも、飽和沈着量はガス濃度に比例している。

さて、以上の結果のうち、沈着速度および飽和沈着量が極めて大きいことについては、さらに立入った考察が必要である。沈着速度は、図 3.1 に示すように、粒径が小さくなればいちじるしく大きくなるが、半径 0.1μ 以下では粒径による差はなくなってくる。いま $\alpha=1.0$ とすれば $v_g=6 \times 10^3 \text{ cm/sec}$ であり、Chamberlain らの銅板に関する実験値⁴³⁾から推定される $v_g=0.3 \text{ cm/sec}$ に対して、 10^4 倍の速さとなる。したがって、ヨー

表 3.1 実験結果総括表

Run	フ ェ ー ム			混合時間 (sec)	ヨ ー ソ ガ ス 濃 度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)				ϕ ($\times 10^4 \mu\text{g}/\text{cm}^3$)
	材料	N ($\times 10^6 \text{cm}^{-3}$)	r ($\times 10^{-8} \text{cm}$)		C_v	C_p	C_o ($C_v + C_p$)	C_o'	
1	Cu	1.7	8.5	30	0.048	0.0042	0.052	—	2.7
2	Cu	2.0	13.6	30	0.12	0.085	0.21	0.25	15
3	Cu	2.0	13.3	30	0.058	0.032	0.090	0.066	6.7
4	Cu	2.0	16.2	30	0.013	0.013	0.026	—	2.0
5	Cu	3.0	11.5	30	0.0027	0.0034	0.0061	0.0038	0.68
6	Cu	3.0	11.5	30	0.0028	0.0013	0.0041	—	0.25
7	Ag	3.0	9.7	12	0.13	0.25	0.35	0.38	7.0
8	Ag	4.8	8.3	12	0.12	0.080	0.20	0.38	15
9	Ag	1.4	9.7	240	0.12	0.017	0.14	0.22	10
10	Ag	4.2	8.0	240	0.019	0.0030	0.023	0.012	1.1
11	Ag	2.1	6.6	30	0.018	0.0017	0.020	0.012	1.5
12	Ag	2.1	8.1	30	0.12	0.058	0.18	0.25	3.4
13	Ag	6.0	16.3	30	0.0028	0.0019	0.0047	0.0048	0.095
14	Ag	6.0	11.5	30	0.018	0.012	0.030	0.022	1.2
15	Ag	4.2	15.5	30	0.0046	0.0018	0.0064	0.0046	0.13
16	Ag	4.2	13.6	30	0.0015	0.0014	0.0029	0.0039	0.14
17	Al	1.3	9.4	30	0.021	0.0006	0.022	0.012	0.42
18	Al	1.3	9.4	30	0.15	0.0025	0.18	0.25	1.7
19	Al	1.3	9.4	30	0.10	0.0012	0.10	0.070	0.85
20	Al	1.5	9.4	30	0.013	0.0029	0.016	0.013	0.18

 C_o' : 化学定量実験の値

ソガス濃度が $10^{-2} \mu g/cm^3$ の場合，飽和沈着量の値である $10^3 \sim 10^4 \mu g/cm^2$ に達するには 10^2 sec 程度を要することになり，実験値とは約 10 倍の差がある。一方，飽和沈着量についてみると，同じく Chamberlain らの銅板に対する値の $10^4 \mu g/cm^2$ に比し，これもまたかなり高い値を示しており，これらの値は I_2 ガスの直径を約 4 \AA とし，分子膜沈着として計算した値 $0.2 \sim 0.3 \mu g/cm^2$ に比しはるかに大きい。Chamberlain らの研究⁴⁴⁾では，フロック状あるいは不規則形状の粒子の拡散係数は，同体積の球形粒子のそれよりも大きく，したがって，拡散係数から粒径を決定する場合，粒径を小さく見積り勝ちであるとされている。本実験においても，もしこのような差があるならば，それは単位表面積当りの沈着量計算値にいちじるしく影響しているおそれがあり，この点を考慮すると，飽和沈着量の値は実験値の $1/10$ 程度まで減少することも考えられる。これらの点については，フュームの形状，化学的形態ともあわせてさらに詳細な検討が必要である。

なお，D.T. の応用例として，活性炭およびイオン交換樹脂によるヨースガスおよびフューム混合物の除去効果に関する実験を行なった。図 3.14 はその結果例であるが，ガスとエアロゾルとの除去効果の差がよく示されている。

3.3 結語

本章においては，ガスと微小エアロゾル粒子との混合物の性状解析，すなわち，ガスでラベルされたエアロゾル粒子の粒度分布，粒子数濃度，およびガスの粒子への沈着量の測定に対する D.T. の応用法を提案し，それぞれに必要な計算図を作成するとともに，粒度分布測定法以外のものについては，放射性ヨースガスと金属フュームの混合物による実験によって，その実用性を検討した。

実験結果は必ずしも満足すべきものではなく，今後の検討にまつべき課題も少なくないが，このようなガスおよび微小エアロゾル粒子の性状解析，とくにその定量的な解析に対して，D.T. 法は十分適用しうるものと考えられる。

なお，本文において直接引用はしなかったが，放射性ヨースガスのエアロゾル粒子への沈着に関しては，別掲^{45~47)}のような研究もある。

参 考 文 献

1. Fuchs, N. A.: Phys. Z. Sowjet 6, 224 (1934)
2. Fuchs, N. A.: Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media,

p.9(Pergamon Press, 1959)

3. Chamberlain, A. C., Eggleton, A. E., Megaw, W. J., and Morris, J. B.: Disc. Farad. Soc. 30, 162(1960)
4. Wright, P. G.: ibid., 100
5. Lassen, L. and Rau, G.: Z. f. Phys. 160, 504(1960)
6. Smoluchowski, M.: Z. f. Phys. Chem. 92, 129(1918)
7. Lassen, L. and Weicksel, H.: Z. f. Phys. 161, 339(1961)
8. Craig, D. K.: Health Phys. 12, 1047(1966)
9. Fuchs, N. A.: The Mechanics of Aerosols, p.204(Pergamon Press, 1955)
10. Berezhnoi, V. M. and Kirichenko, V. V.: Atomnaya Energiya 17, 300(1964)
11. Gormley, P. G. and Kennedy, M.: Proc. Roy. Irish Acad. 52 -A, 163(1949)
12. Nolan, J. J., Nolan, P. J. and Gormley, P. G.: Proc. Roy. Irish. Acad. 45, 47(1938)
13. Rodebush, W. H. and Holley, C. E.: OSRD-2050(1943)
14. DeMarcus, W. and Thomas, J. W.: ORNL-1413(1952)
15. Thomas, J. W.: ORNL-1648(1954)
16. O'Conner, T. C. and Flanagan, V. P.: Geofisica Pura e Applicata 50, 60(1961)
17. Fuchs, N. A. and Sutugin, A. G.: Brit. J. Appl. Phys. 14, 39(1963)
18. Fuchs, N. A., Stechkina, I. B. and Starosselskii, V. I.: Brit. J. Appl. Phys. 13, 280(1962)
19. Thomas, J. W.: Health Phys. 12, 765(1966)
20. Browning, Jr. W. E. and Ackley, R. D.: TID-7641, p.136(1962)
21. " " : ORNL-3319, p.44(1962)
22. " " : ORNL-3401, p.44(1962)
23. " " : ORNL-3483, p.26(1963)
24. " " : ORNL-3547, p.60(1963)
25. Parker, G. W., Creek, G. E. and Martin, W. J.: ORNL-3691, p.46(1964)

26. Browning, Jr. W. E. and Ackley, R. D.: *ibid.*, p.52
27. 岩井, 高橋, 菅原: 第1回日本保健物理協議会研究発表会(1966)
28. Takahashi, K.: J. Nucl. Sci. Tech. 3, 401(1966)
29. Bancroft, A. R.: AECL-1131(1960)
30. Silverman, L.: TID-7626, p.333(1961)
31. Selders, A. A. and Hungate, F. P.: HW-44890(1956)
32. Forberg, S., Westmark, T. and Holmquist, C. E.: Nukleonik 3, 31(1961)
33. Billard, F., Chevalier, G. and Pradel, J.: AEC-tr-6459(1964)
34. Megaw, W. J. and May, F. G.: Reactor Sci. Tech. 8, 16(1962)
35. Adams, R. E. and Browning, Jr. W. E.: ORNL-2872(1960)
36. Chamberlain, A. C. and Chadwick, R. C.: Nucleonics 11, 22(1953)
37. 木谷進, 江連秀夫: 日本原子力学会誌 3, 31(1961)
38. de Nordwall, H. J. and Flowers, R. H.: AERE C/M 342(1958)
39. Harvey, J., Mathews, H. I. and Wilman, H.: Disc. Farad. Soc. 30, 113(1960)
40. Nolan, P. J. and Pollak, L. W.: Proc. Roy. Irish Acad. 51-A, 9(1946)
41. Gallimore, J. C. and Mercer, T. T.: LF-9(1963)
42. Clough, W. S., Cousins, L. B. and Eggleton, A. E.: Int. J. Air Wat. Poll. 9, 769(1965)
43. Chamberlain, A. C., Eggleton, A. E., Megaw, W. J. and Morris, J. B.: Reactor Sci. Tech. 17, 519(1963)
44. Chamberlain, A. C.: AERE PR/HPM 7(U) p.2(1965)
45. Megaw, W. J.: J. Nucl. Energy, Pt.A/B 19, 585(1965)
46. Collins, D. A., McIntosh, A. E., Taylor, R. and Yuille, W. D.: J. Nucl. Energy, Pt.A/B 20, 97(1966)
47. Stinchombe, R. A. and Goldsmith, P.: *ibid.*, 261

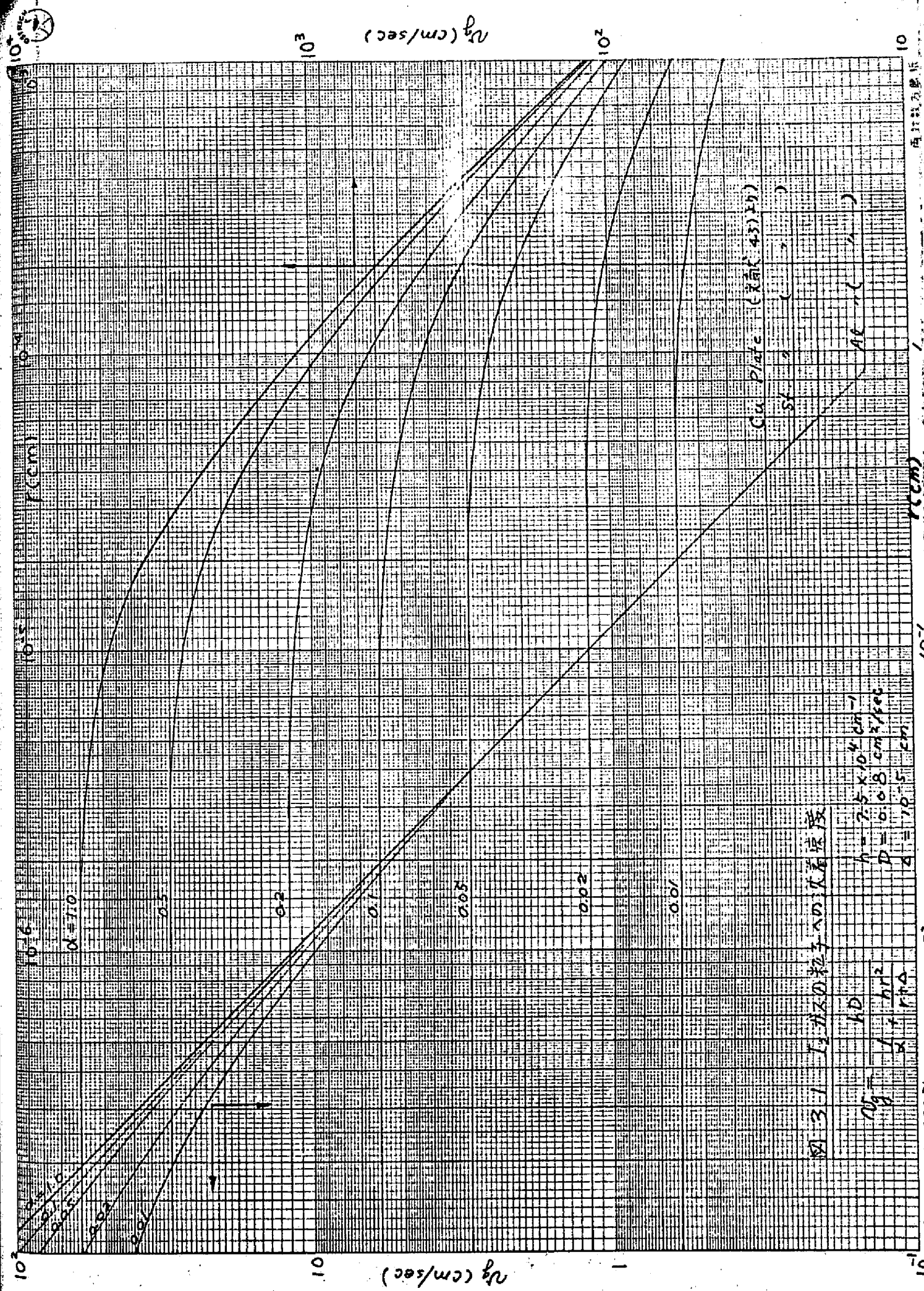


図 3-1 I_2 粒子の拡散速度

$v_g = 10^2$
 $h = 7.5 \times 10^{-4}$ cm
 $d = 1.0 \times 10^{-5}$ cm
 $d = 1.0 \times 10^{-5}$ cm

図 3.2 D.T 内の粒子数濃度変化

c/c_0 : Gormley & Kennedy の解より

$c/c_0, \xi$

c/c_0

ξ

図 3.3 D.T 内の粒子沈着量

$$\xi = 0.4284 \left\{ e^{-3.657\mu} + 0.7259 e^{-22.3\mu} \right.$$

$$\left. + 0.6086 e^{-57\mu} \right\}$$

$$\mu = D \pi r / Q$$

μ

圖 34 D.T. HOLT

沈着量 (百分散)

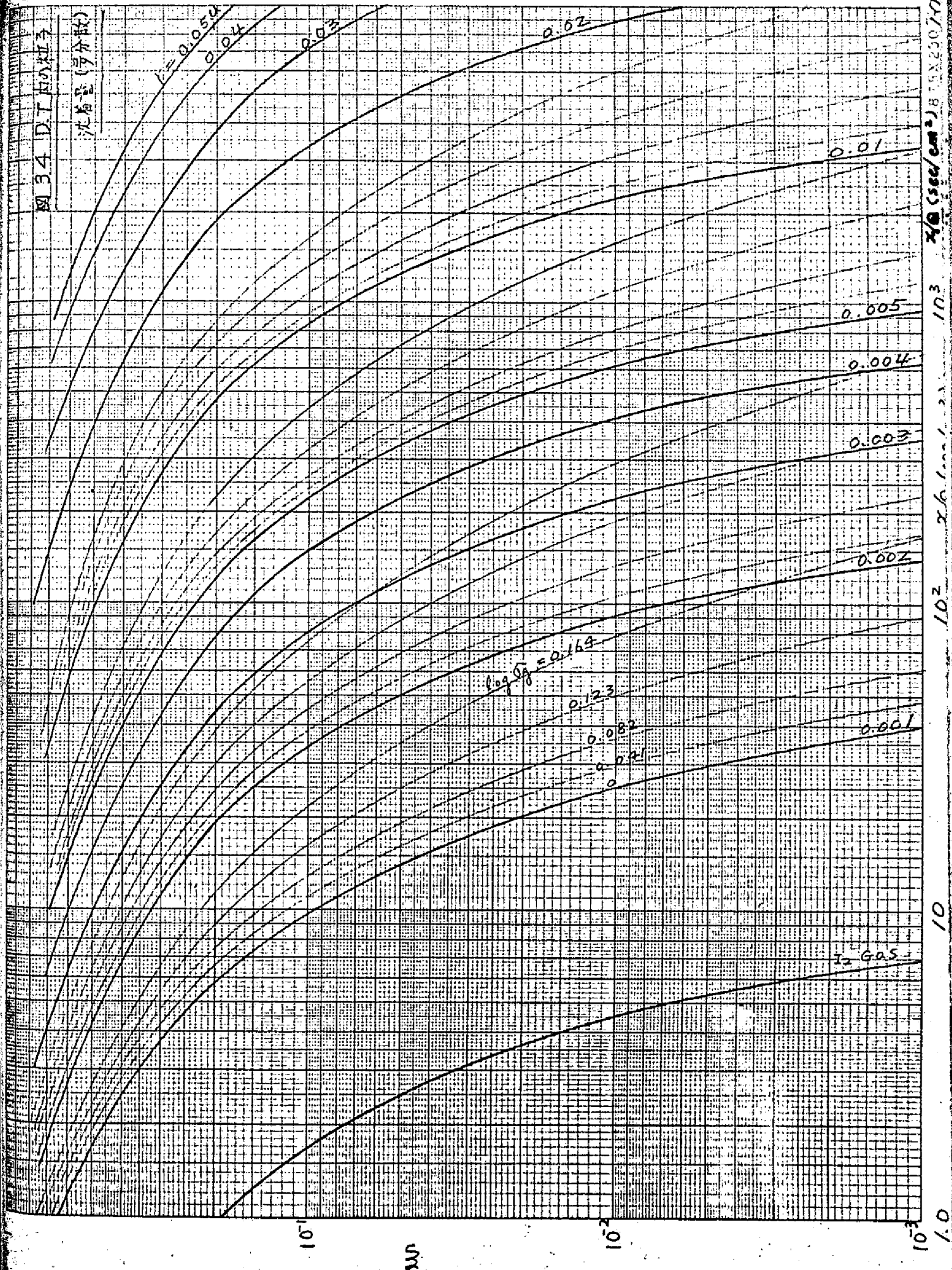


图 3.5 η_0 值计算图

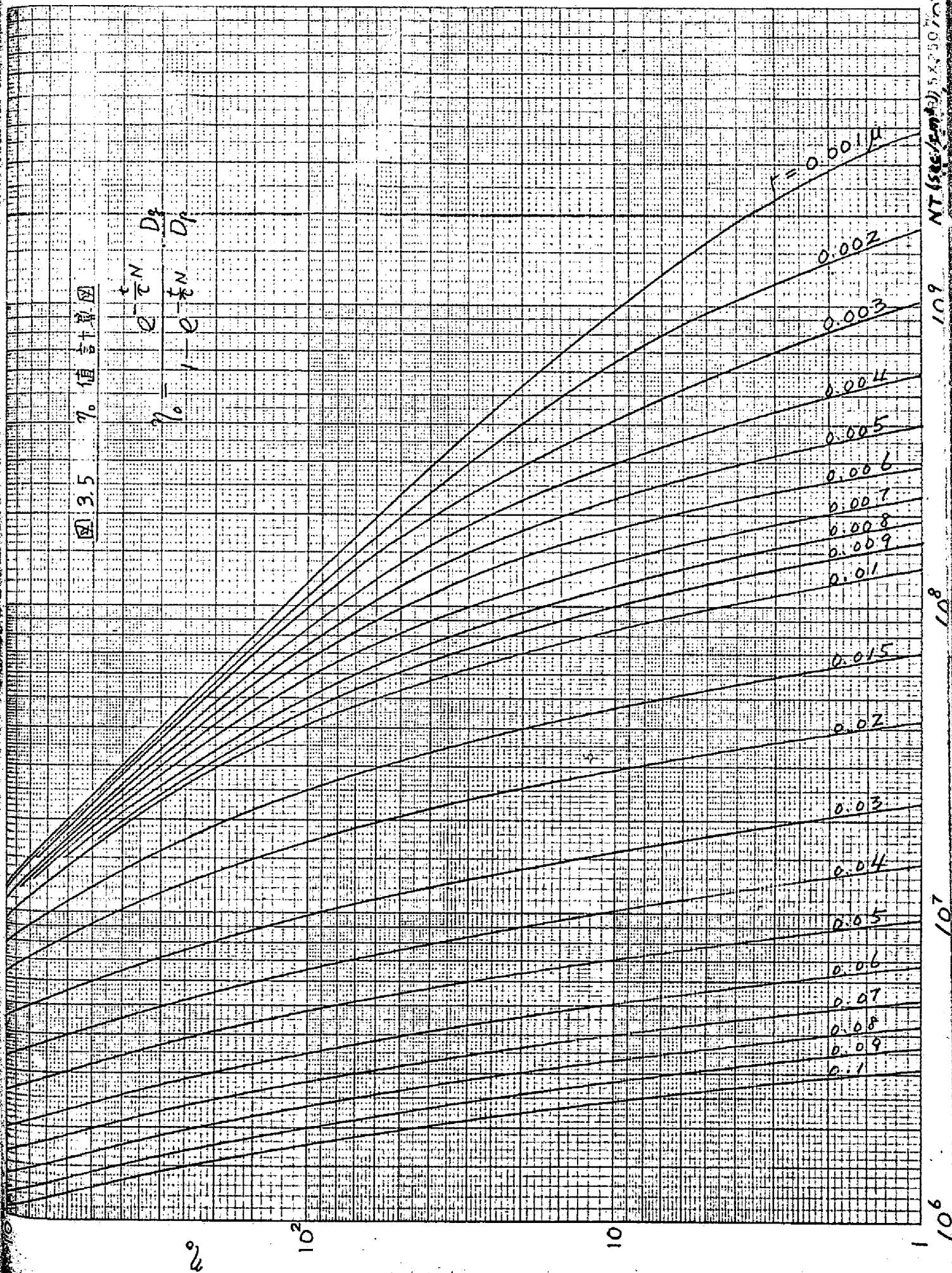


図 3.7 I_2 ガスの拡散係数

図 3.6 I_2 ガス発生濃度

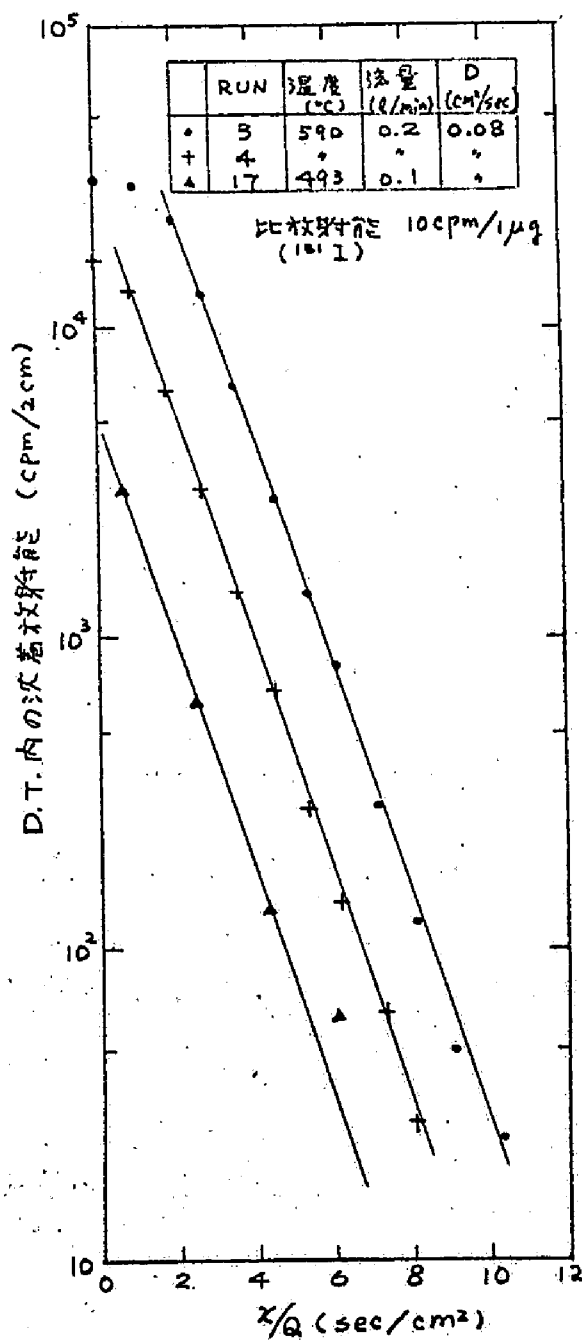
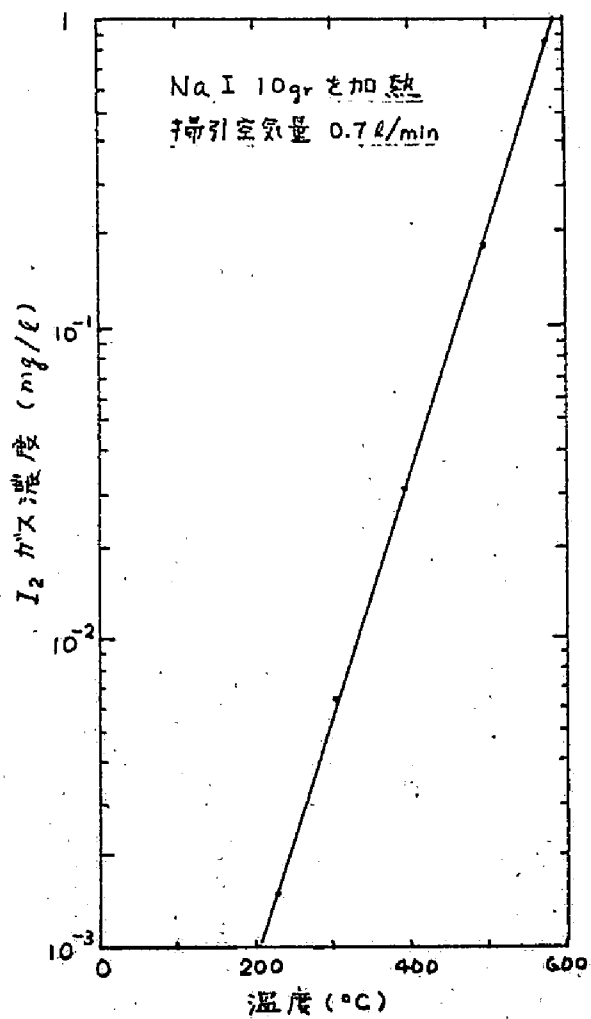


図 3.8 銅75-μのD.T.内での

沈着曲線

$\text{Cu 75-}\mu + (^{131}\text{I}_2 + ^{127}\text{I}_2)$ ガス
混合時間 150 sec

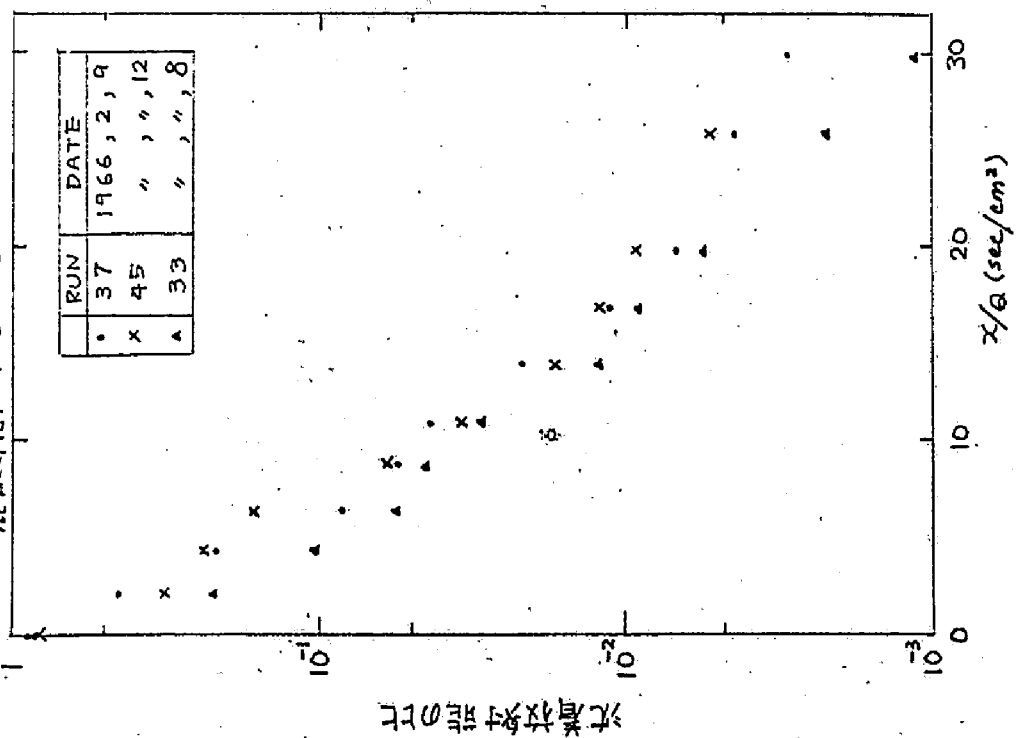


図 3.9 銀75-μのD.T.内での

沈着曲線

$^{110m}\text{Ag 75-}\mu + ^{127}\text{I}_2$ ガス
x $^{110m}\text{Ag 75-}\mu$ のみ

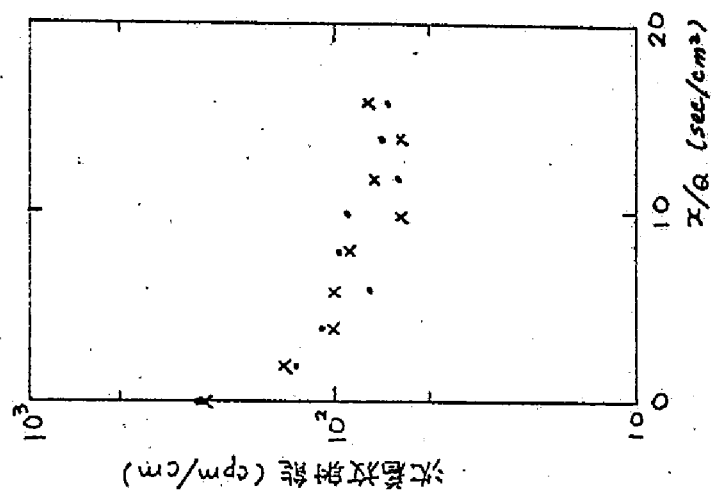


写真 3.1 Al 薄膜

Cr シヤドイング (30°)

\times 約 60,000

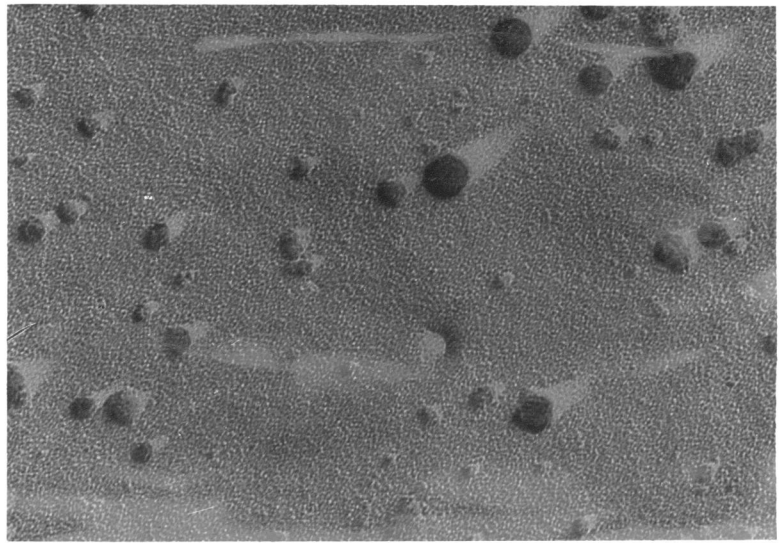


写真 3.2 Pollak
Counter

- ① 凝縮筒
- ② 光源
- ③ 受光部
- ④ マノメーター
- ⑤ 直流増幅器
- ⑥ 直流電流計
- ⑦ 直流電圧装置

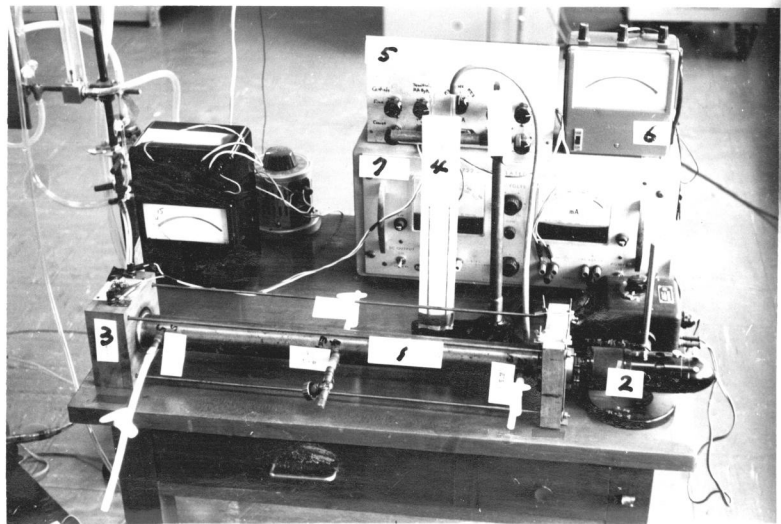


写真 3.3 実験装置

(京大原子核実験所ジュニア
ケーブ内)

(図 3.11 参照)

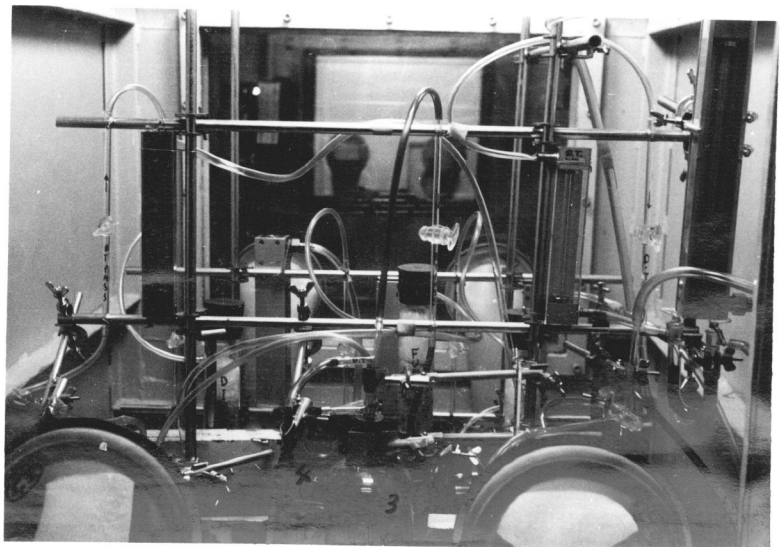


図 3.10 Pollak Counter の検定曲線

筒長 = 60 cm, 加圧 = 16 cm Hg

$$E = 100 (I_0 - I) / I_0$$

I_0 : 入射光強度, I : 透過光強度

N : 粒子数密度

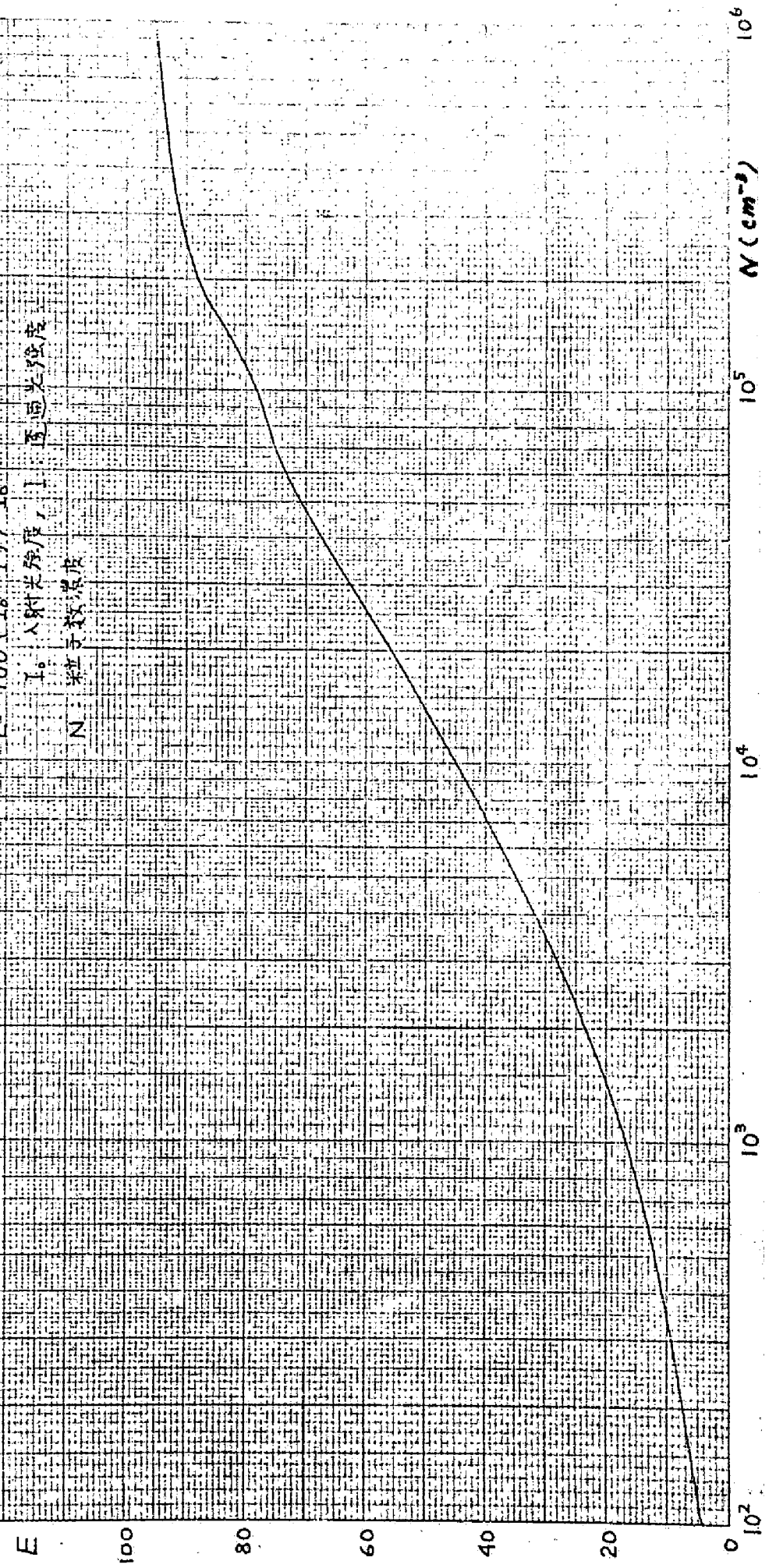


図 3.11 実験装置概略図

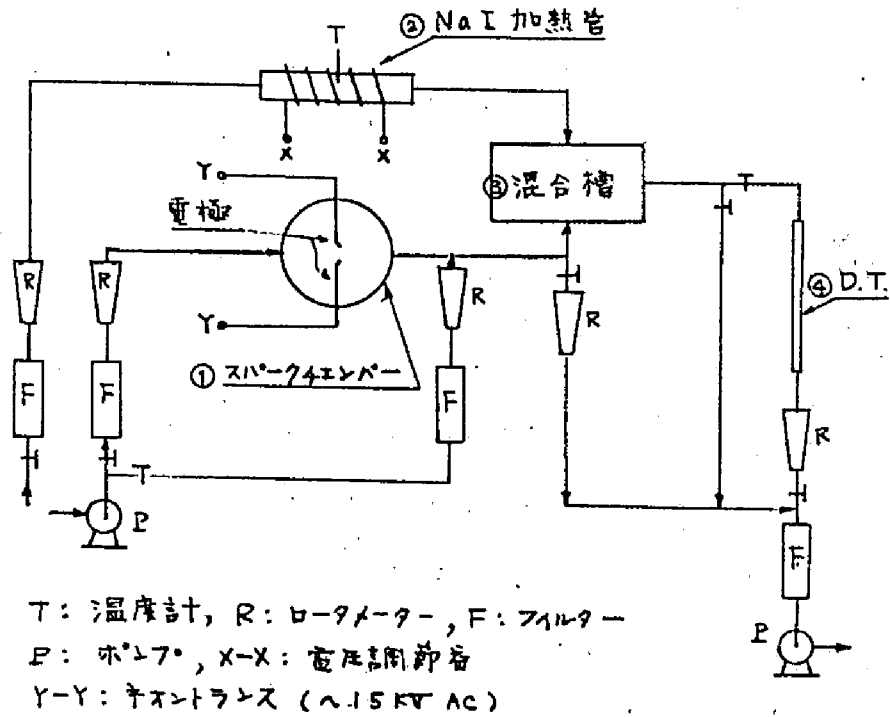


図 3.12 D.T. 内の沈着放射能

混合時間 RUN 9 240 sec.
 RUN 9' 12 sec.

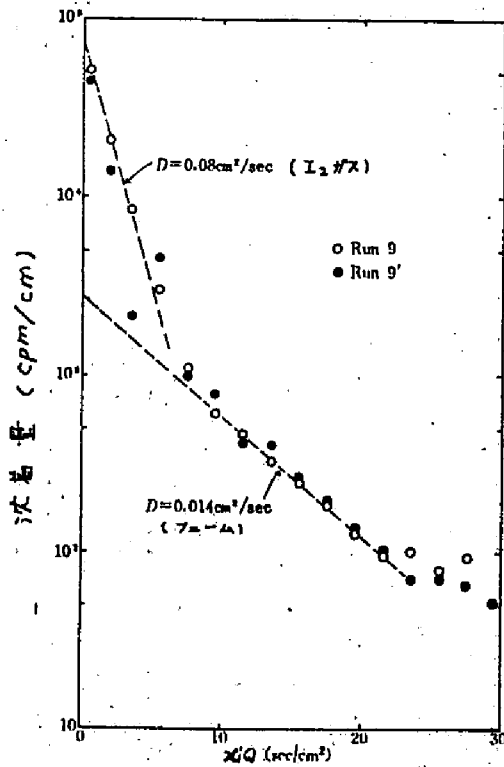


図 3.13 粒子への飽和沈着量

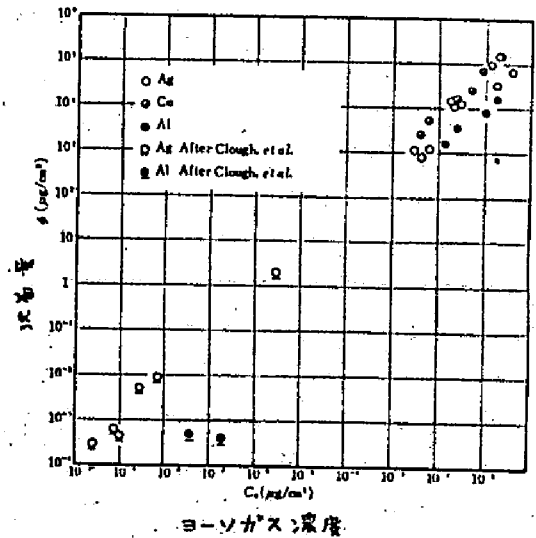
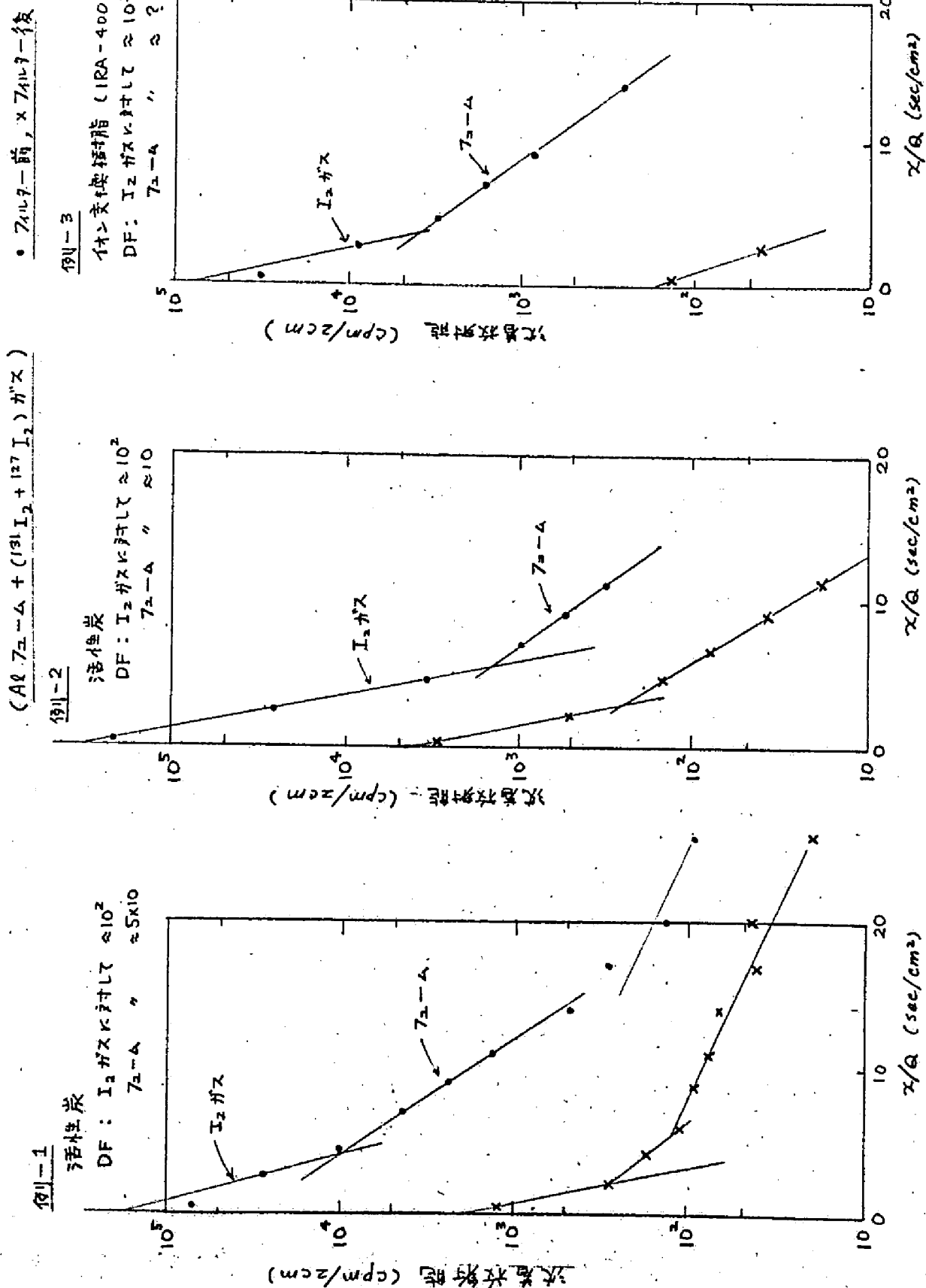


図 3.14 D.T. によるフィルターの除去率測定例



IV エアロゾル粒子の粒度分布法則に関する研究

4.1 概説

4.1.1 粒度分布法則に関する一般的考察

エアロゾル粒子は、発生から消滅にいたる過程の間に、物理的、化学的に種々の変化をとげる。この間に、とくに粒度分布変化に影響を及ぼすと考えられる要素をあげるとつぎのとおりである。

①生成条件：a. 凝縮，凝集などによる生長，b. 破碎，c. 化学的結合，d. 化学的分解など，粒子の生成機構に関する条件。

②混合条件：生成条件や生成後の履歴の異なるものがどのように混合されるかの条件であって、たとえば、つぎのような単純なモデルが考えられる。a. 瞬間的発生（Model I），b. 何回かの独立な瞬間的発生があり、ある時間を経てこれらが瞬間的に完全混合する（Model II），c. 連続的発生および完全混合（Model III）。

③媒質条件：a. 静止，b. 層流，c. 乱流など。

④場の条件：a. 重力場，b. 電場，c. 磁場など。

⑤境界条件：a. 閉領域（空間形状と境界面との性質），b. 半閉領域（空間形状と境界面の性質），c. 開領域。

そして、このような条件によって制約されながら時間的に変化する粒度分布は、一般に次式で表わされる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = & n_s(v, t) - \int_0^\infty P(v, \bar{v}) d\bar{v} \\ & + \frac{1}{2} \int_0^v P(\bar{v}, v-\bar{v}) d\bar{v} \\ & - (\text{grad } \{n(v, t), u(v, t)\}) \\ & + D(v) \nabla^2 n(v, t)\end{aligned}\quad (4.1)$$

ここに、 n は時間 t における体積 v なる粒子の粒子数濃度、 \bar{v} は体積 \bar{v} なる粒子に関する積分因子、 n_s は他の領域または他の相からの粒子の生成項、 P は単位体積当りの粒子の衝突の確率であって、第2項、第3項はそれぞれ衝突、凝集による消滅項、生

成項である。第4項は重力沈降などによる移動速度 u に関する項，すなわち輸送項， $D(v)$ は拡散係数であり，第5項は拡散項であって，境界面における拡散沈着もこれに含まれる。すなわち，第1項は①，②；第2，3項は③，④，；第4項は③，④，⑤；第5項は③，④，⑤の各条件に主として関連する。

同様に，全粒子数濃度 $N(t)$ ，体積濃度 $V(t)$ はそれぞれ次式で表わされる。

$$N(t) = \int_0^{\infty} n(v, t) dv \quad (4.2)$$

$$V(t) = \int_0^{\infty} v \cdot n(v, t) dv \quad (4.3)$$

さて，このような粒度分布変化の過程は，粒子の生成から消滅までのエアロゾルとしての生涯を，つぎのような段階 — すなわち年令 — に分けて考察することができる。

a) 生長期：この時期では，一般に新たな粒子の生成があり，エアロゾル系内の内部エネルギーともいふべきもの（すなわち，粒子に関してはその全表面積，気体に関してはその温度，圧力などで表わされる量と考えられる）が全体として増大しつつある時期である。この時期の粒度分布は，主としてその生成のパターンによって決まる。もちろん，この段階においても減衰過程が同時に進行しつつあるが，生成後の経過時間が長くないか，または，実験室内で実現できるような定常的，連続的生成の場合は，ほとんど生成のパターンのみによってその粒度分布が支配されるといってよい。そして，その生成のパターンが単純であれば，結果として一つの平衡状態 — これを第1期の平衡分布と呼ぶ — を持つものと考えられる。

b) 衰退期：粒子の発生も含めて，エアロゾル系へのエネルギー供給が減少段階に入り，凝集，拡散，沈着などにより，全体として前述の内部エネルギーともいふべきものがある制約条件のもとに減少していく段階である。そして，終局的には，粒度分布がある一つの平衡分布 — これを第2期の平衡分布と呼ぶ — に近づいていくと考えられる。

c) 遷移期：上述の二つの時期の間であって，粒度分布の非常に不安定な段階である。微小粒子として生成されたエアロゾル粒子では，おゝむね粒径が 0.1μ 前後まで生長した時期がこの段階にあたる。

本章では，以上の考え方を前提とし，(4.1)式を基礎として，粒度分布についての一般的法則性を考究しようとするものである。

4.1.2 粒度分布法則に関する従来の研究

1) 実測値と粒度分布関数

粉体やコロイド粒子の粒度分布関数についてはこれまで少なからぬ研究が発表されてきた¹⁾。しかし、これらの研究の多くは、ある特定物質の、ある特定の生成機構により発生したと考えられる粒子についての実験、または実測式であった。したがって、このような粒度分布関数が適用できるのは、ある特定の粒子の、しかもそれが比較的安定な状態で持続されるような、いわば第1期の平衡分布としての分布状態であるということができる。たゞ、多くの研究について共通的にいえることは、その分布が粒径に関して、粒径の大きい側に傾斜がゆるやかな、非対称分布であるということであり、対数正規分布や Rosin-Rammler の分布が、その代表的なものとしてこれまで広く用いられてきた。

微小コロイド粒子、とくにエアロゾル粒子の粒度分布は不安定であって、その発生から消滅にいたる過程を一つの粒度分布関数で表現することはまず困難であらうと推測される。にもかかわらず、異なった物質の、しかも異なった条件における粒度分布にもある法則性の存在することがこれまで多くの実測によって明らかになりつつある。

Hounam²⁾、Gale³⁾は、原子力施設内外の空気中の放射性粒子が放射能に関して対数正規分布に従うことを示し、Iranzo⁴⁾は核燃料精錬工場における空中ウラン粒子について同様のことを明らかにしている。一方、Selby⁵⁾、Anderson⁶⁾によれば、核燃料再処理工場における空中のプルトニウム粒子の粒度分布のうち、粒径の大きい側は両対数紙上の直線で表わされている。このような労働環境やこれに近い空中でのエアロゾル粒子以外に、実験的に発生させた微小エアロゾル粒子が対数正規分布、あるいはこれに近い形の分布で表わされた例は少なくない^{7,8,9)}。われわれも第Ⅱ章でその1例を示した。そして、このように発生源に近いところでの粒子の粒度分布にある法則性が見られることは、エアロゾルのような不安定な状態においても、場合によっては、前述の第1期平衡分布の存在を予測させるに十分である。

これに対して、自然界の大気中、とくに地表にあまり近くない空間のエアロゾル粒子の粒度分布には、粒径の大きい側において、とくにいちじるしい傾向のあることが Junge^{10~12)}、Friedlander^{13~16)}、Moore¹⁷⁾、Volz¹⁸⁾らによって確かめられている。すなわち、粒径がおおむね 0.1μ 以上では、粒度分布は一般に $n(v) = C v^{-\beta}$ (C, β は定数) の形で表わされ、 β の値は成層圏 ($1.3 \sim 2.0$: Friedlander) と対流圏 ($1.5 \sim 2.25$: Friedlander)、大陸 (2.0 : Junge) と海洋 ($1.75 \sim 2.4$: Moore) によってほぼ決まった値があることが知られている。そして、このような分布は、粒子の生成機構にももちろん関連があるが、むしろ、媒質条件や境界条件によっていちじるしい影響をうける。また、とくに粒径の大きい側にこの法則性が明確なことは、重力沈降と関連して、(4.1) 式の生成に関する項と消滅に関する項とがある平衡を保っていることを示しており、このことは第2期の平衡分布の存在性を裏づけるものとしてよいと考えられる。

2) 生成過程との関連についての理論的研究

生長期における粒度分布について、粒度分布が粒子の生長の素過程との関連において理論的に取扱われた研究はそれほど多くない。Kottler^{19,20)}は、粒子の生長が $dr/dt=kr$ (r :粒子の半径, k :生長定数)の一次反応形で表わされるとき、ある粒径からつぎの粒径まで生長するのに要する時間がガウスの正規分布に従うものとして、その結果としての粒度分布が対数正規分布となることを理論的に示した。また、破碎過程で生成される粉体が、破碎確率が粒径に無関係な一定値としたとき、終局的に粒度分布が対数正規型になるという Epstein²¹⁾の研究もある。

雲滴から雨滴への生長に関しては古くから気象学者により研究が行なわれてきた。Schumann²²⁾はブラウン運動による凝集と、これに重力沈降を考慮した場合の雨滴の粒度分布を Smoluchowski の凝集理論から出発して解き、とくに凝集のみの場合は、

$$n(v, t) dv = \frac{V}{v_{av}^3} \exp\left(-\frac{v}{v_{av}}\right) dv \quad (4.4)$$

ここに、 v_{av} :体積平均値

の簡単な形で表わされることを示した。この式はその形がやゝ対称形に近く、その後の実測値とはやゝ合致しないきらいがあるが、関数形としては極めて興味あるものである。また、East²³⁾らは、乱流中の衝突凝集による生長の場合について解き、

$$n(r) dr = Ar^{-1} \exp\{B(\log Cr)^2\} dr \quad (4.5)$$

ここに、 A, B, C :定数

の形の分布を与えたが、これは対数正規形に極めて近い。さらに、Mason²⁴⁾は、ブラウン運動による凝集と蒸発効果とを考慮して、粒度分布が、

$$n(r) dr = A \exp\{-Br^{-\alpha}\} dr \quad (4.6)$$

ここに、 A, B, α :定数

で表わされることを示している。

このほか、Telford²⁵⁾は衝突凝集による生長について、Valentas^{26,27)}は、破碎と衝突凝集とによる生長について、それぞれ、全くランダムな確率論的考察から、その粒度分布が終局的に対数正規分布に近い形の関数で表わされることを示している。

3) 粒度分布変化と平衡法則とについての研究

2)で述べたものは、粒子の生成過程の支配的な段階での、いわば第1期平衡分布に関するものであった。第2期平衡分布の存在性については、前述の Friedlander や Junge

らによる自然界エアロゾル粒子についての実測から予測されてはいたが、これに対する理論的考察は、Friedlander ら^{13~16)}による次元解析的研究にはじまる。粒度分布関数の全体的様相は、もちろん(4.1)式を種々の条件について解析的に解くことによって明らかにされるはずであるが、このような非線形積分方程式の解析的な解をうることは一般的には不可能である。したがって、(4.1)式の解へのアプローチとしては、ごく限られた条件における近似解^{28,29)}や数値解³⁰⁾をうる試みがなされているのに過ぎなかった。実験的にも、これらの解を裏づけるようなものはごく少なく、当初は、平均径の変化³¹⁾や、粒度分布のうちのごく一部分のみについての測定³²⁾が行なわれてきたに過ぎない。しかし、最近になってからようやく、Kerker ら³³⁾のハイドロゾルについての実験や、Devir³⁴⁾のエアロゾルについてのブラウン運動による粒度分布変化の測定が行なわれ、粒度分布変化の定性的な傾向が明らかにされつゝある。

一方、近来、高速電子計算機の助けをかりて、あるていど複雑な条件についての数値解を求めることができるようになり、この種の研究は急速な進歩をみるようになってきた。Fair ら³⁵⁾は、水中フロックを対象として、その破壊による最大極限径の存在を考慮した場合の粒度分布変化の数値計算を行ない、Smoluchowski の凝集理論の妥当性を確かめた。また、Friedlander ら³⁶⁾は、前述の次元解析的研究に引続き、ブラウン運動と速度勾配とによる二つの場合の凝集について数値計算を行ない、自己保存関数 (Self-Preserving Function) なるものの存在性を数値的に確かめ、水中の油エマルジョンを用いて実験的にもその結果を検証した。さらにこの結果は、解析的な近似解³⁷⁾を示すことによって理論的根拠が明らかにされている。つぎに、その自己保存関数を示す。

粒径の小さい側では、

$$\psi(\eta) = 0.5086 \eta^{-1.06} \exp(1.758 \eta^{1/3} - 1.275 \eta^{-1/3}) \quad (4.7a)$$

粒径の大きい側では、

$$\psi(\eta) = 0.915 \exp(-0.95 \eta) \quad (4.7b)$$

Hidy³⁸⁾は、Cunnigham の補正係数を考慮してブラウン運動による凝集の場合の粒度分布変化を計算し、Friedlander の予測した自己保存関数の存在性を確かめ、また、その関数形がCunnigham の補正係数によって幾分異なってくることを示した。その後、Hidy ら³⁹⁾は、自己保存関数の一部分について解析的な近似解も示しているが、これは前述のFriedlander らの研究³⁷⁾によってその後全体的に解明された。その他、Quon ら^{40,41)}は、対数正規分布を有するエアロゾル粒子を連続的に加えていったとき(混合条件のModel II に相当する)の粒度分布変化を計算して、平衡分布として $v^{-\beta}$ の形を与え

ている。

このような種々の数値計算研究の中でとくに強調されてはいないけれども、粒度分布曲線そのもの、あるいはこれらの包絡線が漸近的に両対数紙上で直線となるという事実は、Junge らの実測値ともよく合致するし、第2期平衡分布が普遍的に存在することの可能性を十分予測させるものである。

4.2 第一期平衡分布

破碎過程で生成される粉体粒子あるいはコロイド粒子の平衡粒度分布は、理論的にもすでに明らかにされたところであり^{21,26,27)}、この分布は一般にかなり安定で、第1期と第2期との平衡分布は区別しえない。これに対して、生長過程で生成される不安定なコロイド粒子には、前述のように生長期と衰退期とにおいてそれぞれ別の平衡分布の存在が予測される。

生長法則が一次反応形であるときには、第1期の平衡分布が対数正規型となることは、前述の Kottler によって示されたとおりであるが、生長法則はこのような場合だけではない。とくに微小粒子の場合、粒子の生長は凝縮と凝集とによるものがほとんどと考えられ、第Ⅱ章で用いたエアロゾル発生装置もこの原理にもとづく。

いま、ガスから粒子への生長の最も初期的な素過程である凝縮の場合についてみると、その生長法則は第Ⅲ章で述べた(3.2)式で $\alpha=1$ とすれば次式で表わされる。

$$\frac{dr}{dt} = a \cdot \frac{1}{1 + \frac{hr^2}{r+d}} \quad (4.8)$$

ただし、 $a = hD_g C_g$ で C_g は体積濃度で表わされるものとする。上式を $t=0$ で $r=r_0$ として積分すると、

$$t = \frac{1}{4a} \left\{ \frac{3}{2d} (r^2 - r_0^2) + (r - r_0) + 3d \ell_n \left| \frac{r+d}{r_0+d} \right| \right\} \quad (4.9)$$

となる。図4.1は(4.9)式の計算図である。上式は、粒径が r から r_0 となるまでの所要時間を示すが、この時間は全く確率的なものであり、したがって実際の現象の中ではこの時間はなんらかの確率分布——すなわち、こゝではガウスの正規分布——に従うものと考ええると、結果としての粒度分布関数は、

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left\{ -\frac{(t-\bar{t})^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (4.10)$$

となる。こゝで、 \bar{t} は生成開始後の経過時間、 σ は所要時間の確率分布の標準偏差である。いま、いくつかの場合について上式を計算すると図4.2-1のとおりである。

図 4.1 からわかるように、凝縮による粒子の生長速度は極めて速く、生成される粒子の大きさは、 σ が適当に小さければ、凝縮核の大きさ (r_0) にほとんどかわりなくほぼ同一粒径となる。したがってこの原理によって単分散粒子をうる事が可能であり、第 II 章で用いた発生装置もこの種のものである。また、 σ が大きくなると生成粒子も多分散となるが、その分布は図 4.2-1 にみられるごとく、粒径の小さい側にゆるやかな非対称分布から、しだいに対称性に近い分布に変る。すなわち、こうして計算された粒度分布は、第 II 章で観察されたような非対称性分布とは傾向を異にする。この相違は、おそらく主として粒子の生長法則を単に凝縮のみと考えたことによるものと考えられる。すなわち、実際には、凝縮とともに凝集過程があわせて進行しており、また、 0.1μ をこえる部分では重力沈降の効果も無視しえなくなってくる。このことは、とくに微小粒子の場合、第 1 期平衡分布は存在してもその期間はごく短かく、実際に観測される時期は、遷移期あるいは衰退期における粒度分布であるものと推測される。試みに、初期粒度分布が対称性のガウス正規分布であるとき、ブラウン運動による凝集によっていかにその対称性が失われ、粒径の大きい側にゆるやかな分布が表われてくるかを数値計算によって示したのが図 4.2-2 である。これからわかるように、 $t_1 = K_B N_0 T$ (K_B : 凝集定数, N_0 : 初期粒子数濃度, T : 経過時間) で、 $t_1 > 0.1$ となると、この傾向が明らかとなる。いまかりに、 $K_B = 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{sec}$, $N_0 = 10^8 \text{ cm}^{-3}$ とすると、これは $T > 1 \text{ sec}$ に相当し、実際に室内実験などで観察される時期は、十分この時間を経た後のものであることがわかる。

4.3 第二期平衡分布

粒度分布変化に関する一般的法則、とくに、第二期平衡分布の存在性とその関数形とを明らかにするため、数値計算その他による考察を行なう。

4.3.1 粒度分布変化の数値計算⁴²⁾

数値計算の基本式は (4.1) 式である。いま、時間 ($j-1$) から j までの Δt 時間の変化を、(4.1) 式の右辺第 2, 3 項のみについて記せばつぎのようになる。ただし、 $n_{i,j}$ は v_i なる粒子の時間 j における粒子数であり、こうして計算される粒度分布は、もちろん v_i に関する離散型分布である。

$$n_{i,j} - n_{i,j-1} = \left[- \sum_{k=1}^{\infty} P_{j-1}(v_i, v_k) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{i-1} P_{j-1}(v_k, v_{i-k}) \right] \Delta t \quad (4.11)$$

また、(4.2), (4.3) 式に対しては、

$$N_j = \sum_{i=1}^{\infty} n_{i,j} \quad (4.12)$$

$$V_j = \sum_{i=1}^{\infty} v_i \cdot n_{i,j} \quad (4.13)$$

ただし， v_i は最小粒径の粒子の体積 v_1 に対して， $v_i = i v_1$ なる関係がある粒子をさす。計算は KDC-Ⅱ および東京大学大型電子計算機によった。プログラムは FORTRAN IV 方式によったが，その詳細はこゝでは省略する。なお，計算誤差は粒度分布値として 5 % 以内となるように配慮した。

1) 計算条件

4.1.1 で述べた諸条件のうちのいくつかを組合わせて，表 4.1 の計算条件を選んだ。初期粒度分布が多分散のものは，対数正規分布として与えてある。なお，混合条件は I，Ⅱ および Ⅲ である。

2) 計算式

Case A：無限のひろがりをもつ静止媒質の場合であり，ブラウン運動による凝集のみを考慮してある。この場合 (4.1) 式の右辺第 2，3 項の P は，よく知られるように次式で与えられる。

$$P(v, \bar{v}) = \frac{2kT}{3\mu} \left(\frac{v^{1/3} + A\ell}{v^{2/3}} + \frac{\bar{v}^{1/3} + A\ell}{\bar{v}^{2/3}} \right) (v^{1/3} + \bar{v}^{1/3}) n(v) n(\bar{v}) \quad (4.14)$$

こゝに， k は Boltzmann 定数， μ は媒質の粘性係数， A は Cunningham の補正係数， ℓ は媒質分子の平均自由行程である。つぎに，(4.14) 式および $v_i = i v_1$ の関係を用いて (4.11) 式を書き直すと次式をうる。

$$\begin{aligned} n_{i,j} = & n_{i,j-1} - \left[n_{i,j-1} \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \left(\frac{1}{i^{1/3}} + \frac{1}{k^{1/3}} \right) + \left(\frac{1}{i^{2/3}} + \frac{1}{k^{2/3}} \right) \frac{A\ell}{v_1^{1/3}} \right\} (i^{1/3} + k^{1/3}) \cdot n_{k,j-1} \right. \\ & - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{i-1} \left\{ \left(\frac{1}{k^{1/3}} + \frac{1}{(i-k)^{1/3}} \right) + \left(\frac{1}{k^{2/3}} + \frac{1}{(i-k)^{2/3}} \right) \frac{A\ell}{v_1^{1/3}} \right\} \\ & \left. \times (k^{1/3} + (i-k)^{1/3}) \cdot n_{k,j-1} \cdot n_{i-k,j-1} \right] \Delta t_1 \end{aligned} \quad (4.15)$$

ただし，初期全粒子数濃度を N_0 とすると，

$$t_1 = \frac{2kT}{3\mu} N_0 t \quad (4.16)$$

であって，これは無次元の時間スケールである。 Δt_1 の値のとり方は計算精度に大きい影響を及ぼし，大き過ぎると計算値が発散する場合がある。こゝでは $\Delta t_1 = 0.05$ としたが，

表 4.1 数値計算の条件

Case. No.	媒 質 条 件	境界条件	粒度分布变化機構			初期粒度分布		計 算 時 間					
			凝 集	拡 散 沈 降	重 力 沈 降	平均径 ($r_g:\mu$)	分 散 ($\log \sigma_g$)	間 隔		ス テ ッ プ 数 (j)	全 時 間		
								Δt_1	$N_0 \Delta t$		t_1	$N_0 t_1$	
A-1	静止	開	○			1.0	—	0.05		24	1.2		
A-2	"	"	○			1.0	0.05	0.05		56	2.8		
A-3	"	"	○			0.1	0.05	0.05		60	3.0		
B-1	乱流： $\varepsilon_0=10^3 \text{ cm}^2/\text{sec}^2$	"	○			1.0	0.05		10^8	100			10^{10}
B-2	"： $\varepsilon_0=10^2 \text{ cm}^2/\text{sec}^2$	"	○			1.0	0.05		10^8	22			2.2×10^9
B-3	"： $\varepsilon_0=10^3 \text{ cm}^2/\text{sec}^2$	"	○			1.0	—		10^8	30			3×10^9
C-1	"： $\left\{ \begin{array}{l} \partial u/\partial x=600 \text{ sec}^{-1} \\ \varepsilon_0 \approx 10^3 \text{ cm}^2/\text{sec}^2 \end{array} \right.$	円筒容器*	○	○	○	1.0	—		10^8	200			2×10^{10}
C-2	"： $\left\{ \begin{array}{l} \partial u/\partial x=600 \text{ sec}^{-1} \\ \varepsilon_0 \approx 10^3 \text{ cm}^2/\text{sec}^2 \end{array} \right.$	"	○	○	○	1.0	0.05		10^8	68			6.8×10^9
C-3	"： $\left\{ \begin{array}{l} \partial u/\partial x=210 \text{ sec}^{-1} \\ \varepsilon_0=10^3 \text{ cm}^2/\text{sec}^2 \end{array} \right.$	"	○	○	○	1.0	0.05		10^8	100			10^{10}

* 円筒容器 (半径: 20 cm, 高さ: 50 cm)

これは粒子数濃度の変化がおよそ5%に相当する時間々隔であり，たとえば $N = 10^8 \text{ cm}^{-3}$ では $\Delta t = 1 \text{ sec}$ におよそ相当する。なお，図4.3に計算のフローチャートを示す。

Case B：無限にひろがる乱流状態の媒質の場合であり，乱流と重力沈降との速度差による凝集が考慮されている。この場合のPは，Saffmanら⁴³⁾の式を用いれば次式で与えられる。

$$P(v, \bar{v}) = 2(2\pi)^{1/2} (v^{1/3} + \bar{v}^{1/3})^3 n(v) n(\bar{v}) \\ \times \left[\left(1 - \frac{\rho}{\rho_p}\right)^2 (\tau - \bar{\tau})^2 \left\{ 1.3 \epsilon_0^{3/2} v^{-1/2} + \frac{g^2}{3} \right\} + \frac{1}{9} (v^{1/3} + \bar{v}^{1/3})^3 \epsilon_0 v^{-1} \right]^{1/2} \quad (4.17)$$

ここに， τ は粒子の衰弱時間（relaxation time $= 2\rho_p v^{2/3}/9\mu$ ）， ϵ_0 は媒質の単位質量当りの乱流エネルギー消費量， ν は動粘性係数， ρ ， ρ_p はそれぞれ媒質，粒子の密度， g は重力加速度，である。上式の右辺〔〕の中の第1項は媒質と粒子との間のずれによるもの，第2項は媒質自身の相対速度によるものである。

前式を(4.11)式に代入すると，計算式として次式をうる。

$$n_{i,j} = n_{i,j-1} - 5.0133 v_i \Delta t \left[n_{i,j-1} \sum_{k=1}^{\infty} (i^{1/3} + k^{1/3}) \cdot n_{k,j-1} \right. \\ \times \left\{ \frac{4\rho_p^2 v_i^{2/3}}{81\mu^2} (i^{1/3} - k^{1/3})^2 (1.3 \epsilon_0^{3/2} v^{-1/2} + \frac{g^2}{3}) + \frac{1}{9} \epsilon_0 v^{-1} \right\}^{1/2} \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{i-1} (k^{1/3} + (i-k)^{1/3})^3 n_{k,j-1} \cdot n_{i-k,j-1} \right. \\ \times \left\{ \frac{4\rho_p^2 v_i^{2/3}}{81\mu^2} (k^{1/3} - (i-k)^{1/3})^2 (1.3 \epsilon_0^{3/2} v^{-1/2} + \frac{g^2}{3} + \frac{1}{9} \epsilon_0 v^{-1})^{1/2} \right\} \quad (4.18)$$

Case C：円筒容器内で攪拌される場合であって，乱流による凝集効果のほかに，容器壁への拡散沈着と重力沈降とを考慮する。したがって，(4.1)式の右辺第2，3項のPはCase Bと同じであるが，第4，5項については一括してつぎのように表わす。すなわち，

$$\frac{dn(v, t)}{dt} = -\alpha n(v, t) \quad (4.19)$$

ただし，

$$\alpha = \frac{4}{\pi R} (K_e D(v))^{1/2} + \frac{u(v)}{H} \coth \left[\frac{\pi u(v)}{4(K_e D(v))^{1/2}} \right] \quad (4.20)$$

こゝに， R ， H はそれぞれ容器の半径および高さ， $K_e = \kappa dU/dx$ (κ : Karman 常数， dU/dx は媒質の平均速度勾配)， $D(v)$ は粒子の拡散係数， $u(v)$ は粒子の重力沈降速度である。上式は，Corner ら⁴⁴⁾の立方体容器における理論式をそのままの仮定条件（すなわち，容器内では等方性乱流，上下側方の壁面での層流境界層の厚さはすべて等しい）のまゝで，円筒容器について書き直したものである。この場合の数値計算式はつぎのようになる。

$$n_{i,j} = -\alpha_i \cdot n_{i,j-1} \cdot \Delta t + \boxed{(4.18) \text{ 式の右辺}} \quad (4.21)$$

たゞし， α_i 中の D ， u は次式で与えられる。

$$D(v_i) = \frac{kT}{6\pi\mu i^{1/3} v_i^{1/3}} \left(1 + \frac{A\ell}{i^{1/3} v_i^{1/3}}\right) \quad (4.22)$$

$$u(v_i) = \frac{2(\rho_p - \rho)g}{9\mu} i^{2/3} v_i^{2/3} \quad (4.23)$$

なお，Case B，Cにおける計算時間間隔は，Case A の場合の $\Delta t_1 = 0.05$ にほゞ見合うようにするためには，乱流度，初期粒子数濃度および粒度分布によってこれを変える必要があるが，こゝでは $N_0 \Delta t = 10^8 \text{ sec/cm}^3$ とした。

なお，Model II については，Model I の場合の各 j における計算値を v_i について加算し，その粒度分布を求めた。

また，Model III は，(4.1)式の n_s 項が存在する場合であって，こゝでは n_s の値は，各 Δt_1 当り，初期濃度の $1/10$ のものを加えた。もちろんその粒度分布は初期粒度分布と同じものである。

3) 計算結果

表 4.1 の各条件についての計算結果のうち，Model I，II，III に関するものをそれぞれ，図 4.4，4.5，4.6 に示す。

① Model I について

Case A については，計算の範囲および時間が必ずしも十分ではなかったが，明確に認められる傾向は，平均径と分散とがしだいに大きくなることと，粒度分布の包絡線が両対数紙上で直線となり，その勾配は初期分布のいかんにかゝらずおゝむね $\beta = 2.07$ となることである。なお，この包絡線は粒度分布曲線の漸近線と考えることができる。

Case B では，粒径の大きい側の粒度分布曲線は両対数紙上でほゞ直線を示し，その β 値は時間とともに漸減するが，B-1にみられるように $j \geq 100$ ではほゞ平衡に達しているとみてよく， $\beta = 1.1$ ていどである。また，包絡線もほゞ直線を示し，その β 値は平衡値でおゝむね2.1となり，これはCase A の場合になほゞ等しい。

Case Cでは、粒度分布そのものに、ある平衡分布が存在することは明確であるが、粒径の大きい側でも両対数紙上で必ずしも一つの直線では表わせない。しかし、これを直線としたときの β 値は3以上の値である。また、包絡線はおおむね直線を示し、 β 値は3よりやや大きめの値を与える。

②Model IIについて

Case Aでは、粒径の大きい側において、両対数紙上で直線となるような部分が存在し、その勾配は時間とともに漸減するが、やがて、ある平衡値($\beta \approx 1.1$)に達するものと考えられる。

Case Bでは、Case Aと同様の傾向が存在し、その平衡勾配は $\beta = 1.5$ ていどとみられる。

Case Cでも、A、Bの場合とほぼ同様であるが、その平衡状態がより明確に認められ、平衡勾配は $\beta = 2.5 \sim 2.8$ ていどである。

以上、いずれの場合においても、その傾向ならびに平衡勾配の値は、初期粒度分布にほとんど関係しない。

②Model IIIについて

計算が一つの条件のみについてであるので全体としての傾向は十分明らかでないが、 $t_1 \geq 6$ では、明確に平衡粒度分布が認められ、その両対数紙上での勾配は $\beta = 1.3 \sim 2.0$ ていどである。

4.3.2 自己保存関数の数値計算

粒度分布における自己保存関数 $\psi(\eta)$ は、Friedlanderら³⁷⁾によってつぎのように与えられた。すなわち、

$$n(v, t) = G(t) \cdot \psi(\eta) \quad (4.24)$$

ただし、 $\eta = v/v_c$ であって、 G 、 ψ はそれぞれ時間のみの、また、時間に無関係な関数である。そして G は、ある体積基準値 v_c に対して、

$$G(t) = \frac{\{N(t)\}^2}{V(t)} \cdot \left(\frac{v}{v_c}\right)^{av} \quad (4.25)$$

で与えられる。いま、 $v_c = v_{av}$ (av は算術平均値を示す)とすれば、十分な時間を経た後ではこのような関数が存在することは、ブラウン運動による凝集のみの場合については、これまでもHidy³⁸⁾らにより、数値計算によって確かめられたところである。

こゝでは、種々の粒度分布変化機構に対するこのような関数の存在性と、その形とを確

認するため，4.3.1 と全く同じ条件（たゞし Model I，II の場合のみ）について同様の数値計算を行なった。すなわち，計算式は（4.24），（4.25）式から次式で与えられる。

$$\psi(\eta_i) = \frac{V(t)}{\{N(t)\}^2} n(v_i, t) \quad (4.26)$$

こゝで，実際に計算される n_i は， v_i なる巾の離散型分布であるから，これを上式にあてはめるに， $n_i = n(v_i) v_i$ なる関係を用いると，次式をうる。

$$\psi_j(\eta_i) = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot n_{i,j}}{\left(\sum_{i=1}^{\infty} n_{i,j} \right)^2} \cdot n_{i,j} \quad (4.27)$$

こゝで計算される ψ_j は， η_i についての離散型分布であることはいうまでもない。

上式による計算結果を図 4.7 に示す。これらからわかるように，自己保存関数は前述の平衡分布が認められるようになった段階では，とくに粒径の大きい側において明確にその存在が認められ，その形は粒度分布変化の機構によって，ある決まった形をもち，初期粒度分布に依存しない。すなわち，各 Case に対して，図 4.7—9 に示すような，それぞれ一つの決まった形を有する。たゞし，Case A の場合には，厳密には初期粒度分布によって Cunningham の補正係数の効果が異なるので， ψ の形もごく少しではあるが異なる。そして，この関数は，時間の経過とともにしだいに粒径の小さい側でも明確な形をとるようになり，対数軸に対して η をプロットすると，対称形に漸近する傾向にある。

4.3.3 粒度分布変化に関する実験

エアロゾル粒子の粒度分布変化の定性的な傾向を知り，平衡分布の存在とその関数形とを明らかにする目的で，つぎのような実験を行なった。

1) 実験の概要

第 II 章で述べたエアロゾル発生装置で DOP の多分散粒子を発生させ，第 II 章で提案した光散乱法によって初期粒度分布と初期粒子数濃度とを測定する。このエアロゾルを混合滞留槽に連続的に導き，同じ流量で連続的に排出しながら，光散乱光度計により，非対称度（ Z ），偏光比（ ρ_{90} ）を，また分光光度計で，吸光度（ A_s ）の波長（ λ ）に関するスペクトルの時間的变化を，それぞれ測定する。滞留槽はガラス，アクリライトまたはポリエチレン製で，容量は 2.2 ℓ，11.1 ℓ，22 ℓ，35 ℓ，55 ℓ の 5 種である。また，滞留

時間は0.3～10 minである。滞留槽内ではたえず完全混合が行なわれるように流入口、排出口の位置を考慮し、チンダル光散乱の観察により短絡流の有無を監視したところ、混合状態は十分完全混合と考えてよいことが確認された。測定は滞留槽内での粒子数濃度と粒度分布とが定常となった後に行なうべきであり、これに要する時間(T)は、槽内への試料流入の開始後、 q (流入量) $\times T > 5 \times V$ (槽容積)となる時間をめやすとし、光散乱光度計による散乱光の定常性からこれを確認した。

なお、槽内壁への拡散沈着や重力沈降による粒子の質量損失のていどを知るために、ミリポアフィルター(GS-WP, 径37mm)による重量濃度測定も行なった。

2) 実験結果と考察

実験に用いたエアロゾル粒子の初期条件は表4.2に示すとおりである。

表 4.2 粒子の初期条件

	$d_g(\mu)$	$\log \sigma_g$	$N(\text{cm}^{-3})$
Run 1	0.11	0.17	7.9×10^8
" 2	0.12	0.16	1.9×10^8
" 3	0.14	0.14	6.3×10^7
" 4	0.16	0.14	8.5×10^7

ミリポアフィルターによる質量損失は図4.8に示すとおりで、多少の減少が認められ、 $T=10\text{min}$ で約50%のていどである。

非対称度は、図4.9に示すように滞留時間とともに一たん増大するが、波長の短いものについてはやがて減少し、 $T>5\text{min}$ では各波長についての値は全く同一となってくる。この値は $Z=7\sim 8$ のていどである。

散乱角 $\theta=90^\circ$ における偏光比の変化は、図4.9に示すごとく、すべての波長について漸増するが、 $T>7\text{min}$ ではやがてほぼ平衡の値をとるようになる。

吸光度の波長スペクトルには、図4.10に示すように、両対数紙上で直線に近い部分があり、その傾斜は滞留時間とともにゆるやかとなり、やがてこれもある平衡値に達するとみられる。

さて、これらの結果からつぎの結論あるいは推論がなりたつ。すなわち、

①混合滞留時間の増大とともに、ある平衡粒度分布が確実に存在するようになり、それに要する時間は $t_i = KN$ 。 T において、 K をブラウン運動による凝集定数の平均的な値

$5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とすれば, $t_1 > 10$ といふのである。この値は, 連続流入のみがある場合の, ブラウン運動による凝集についての数値計算の値 $t_1 > 6$ にみあう値である。

②粒子による吸光度(あるいは散乱係数)の値は, Rayleigh 散乱領域から, この場合の粒径の領域にいたる範囲においては粒径パラメーターの 4~6 乗に比例するので, 粒径の大きい側からの寄与が圧倒的に大きい。このことは, 吸光度の波長スペクトルは, この場合, 平衡粒度分布と一義的な関係をもつものとしてよいことを示している。Junge¹¹⁾によれば, $dN/d(\log r) = Cr^{-\alpha}$ なる粒度分布があるとき, 散乱断面積の波長スペクトルを λ^r とすると, α と r とには $r = 2 - \alpha$ の関係が成立する。すなわち, 両対数紙上での A_s (または $[S]$) $\sim \lambda$ の関係から, r を求めると平衡分布が求まるわけである。

いま, $n(r) = Cr^{-\beta'}$ とすれば, 上述の Junge の関係はつぎのようにして求められる。第 II 章(2.1)式より,

$$\begin{aligned} S(\alpha, m, \lambda) &= \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} \int_0^\pi i(\alpha, m, \theta) 2\pi r^2 \sin \theta \cdot d\theta \\ &= \pi r^2 f(\alpha, m) \end{aligned}$$

$$\text{たゞし, } f(\alpha, m) = \frac{1}{\alpha^2} \int_0^\pi i(\alpha, m, \theta) \sin \theta \cdot d\theta$$

したがって,

$$\begin{aligned} [S] &= \int_{r_1}^{r_2} S(\alpha, m, \lambda) n(r) dr \\ &= C_1 \int_{r_1}^{r_2} r^{2-\beta'} f(\alpha, m) dr \\ &= C_2 \lambda^{3-\beta'} I(m) \end{aligned}$$

たゞし,

$$I_m = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \alpha^{2-\beta'} f(\alpha, m) d\alpha$$

したがって,

$$\log [S] = (3 - \beta') \log \lambda + C_2$$

また, $n(v) = Cv^{-\beta}$ とすれば, $\beta = (\beta' + 2)/3$ であるから

$$\log[S] = (5-3\beta) \log \lambda + C_2 \quad (4.28)$$

となる。

こうして、図 4.10 から β の値を求めると、Run 1, 2, 3, 4 に対して、それぞれ、2.15
2.44, 2.35, 2.20 となる。

4.3.4 次元解析による平衡粒度分布の検討

平衡領域における粒度分布は、 v に関しては時間に無関係な一定の関数で表わされる。
すなわち、(4.24) 式において、 ψ は無次元関数であるから、これらの間の次元的関係
は

$$[n(v)] = A L^{-3} v^{-1} \psi(\eta) \quad (4.29)$$

となる。ここに、 A は無次元定数、 L は媒質のひろがりに関する特性長さ、 v は粒子の体
積に関する特性値である。

さて、粒度分布変化は、粒子の大きさ (v)、体積移行定数 (ϵ)、凝集定数 (K)、
沈降速度 (u)、拡散係数 (D) などの因子によって支配されるが、平衡領域においては、
これらの因子間には次元的につぎの関係がなりたつなければならない。

$$L^{-3} v^{-1} = \phi(v, \epsilon, K, u, D, \dots) \quad (4.30)$$

実際には、粒径のある限られた領域においては、その領域において支配的な効果をもつよ
うな因子は限られており、したがって、この限られた因子についての次元解析を試みれば
よい。まず、これらの因子の次元についてみるとつぎのようになる。

粒子の大きさ： $[v] = v$

体積移行定数： $[\epsilon] = v L^{-3} T^{-1}$

凝集定数：

ブラウン運動によるもの；

$$[K_B] = [4kT/3\mu] = L^3 T^{-1}$$

Cunningham の補正係数を考慮すると、

$$[K_B'] = [4kT/3\mu \cdot A\ell/v] = L^4 T^{-1} v^{-1/3}$$

速度勾配によるもの；

$$[K_{SH}] = [C_1 (\partial u / \partial x) \cdot v] = v T^{-1}$$

乱流場の媒質自身の速度差によるもの；

$$[K_{T_1}] = [C_2 v (\epsilon_0 / \nu)^{1/2}] = \nu T^{-1}$$

乱流場の媒質と粒子の相対速度によるもの；

$$[K_{T_2}] = [C_3 \nu^{2/3} (\tau - \bar{\tau}) (1 - \frac{\rho}{\rho_p}) \epsilon_0^{3/4} \nu^{-1/4}]$$

$$= \nu^{2/3} L T^{-1}$$

$$\text{重力沈降速度: } [u] = [2g(\rho_p - \rho) \nu^{2/3} / 9\mu] = L T^{-1}$$

$$\text{拡散係数: } [D] = [C_4 kT / \mu r] = \nu^{-1/3} L^2 T^{-1}$$

まず，ブラウン運動による凝集のみが支配的な場合についてみると，

$$L^{-3} \nu^{-1} = \phi_1(\nu, \epsilon, K_B)$$

となり，次元解析の結果は

$$n(\nu) = A(\epsilon / K_B)^{1/2} \psi(\eta) \nu^{-3/2} \quad (4.31)$$

Cunningham の補正係数を考慮すると，

$$n(\nu) = A(\epsilon / K_B' \nu^{1/3})^{3/7} \psi(\eta) \nu^{-10/7} \quad (4.31')$$

となる。(4.31)式は Friedlander¹³⁾ による解析結果，すなわち， $n(r) \propto r^{-5/2}$

と同じものである。同様に，乱流場における凝集については，

$$L^{-3} \nu^{-1} = \phi_2(\nu, \epsilon, K_{T_1})$$

および

$$L^{-3} \nu^{-1} = \phi_3(\nu, \epsilon, K_{T_2})$$

より，次元解析の結果それぞれ次式をうる。

$$n(\nu) = A[\epsilon / (K_{T_1} / \nu)] \psi(\eta) \nu^{-2} \quad (4.32)$$

$$n(\nu) = A[\epsilon / (K_{T_2} / \nu^{2/3})]^{3/4} \psi(\eta) \nu^{-7/4} \quad (4.33)$$

また，重力沈降については，

$$L^{-3} \nu^{-1} = \phi_4(\nu, \epsilon, u)$$

より次式をうる。

$$n(\nu) = A[\epsilon / (u / \nu^{1/4})]^{3/4} \psi(\eta) \nu^{-9/4} \quad (4.34)$$

4.3.5 平衡粒度分布関数と自己保存関数

エアロゾル粒子が発生した後，十分な時間（たとえば，Model 1 では $j > 50$ ）を経たときは，とくに粒径の大きい側において，ある平衡粒度分布とある自己保存関数とが存在することが，数値実験によって確かめられた。そして，それは重力沈降や拡散沈着などのような粒子の損失のある場合についてもなりたち，かつ，その形は粒度分布変化機構にのみ関連することが明らかとなった。

このことは，粒度分布変化機構と平衡粒度分布関数の間に，ある一義的な関係のあることを示している。また，4.3.1，4.3.2における数値実験からみてもわかるように，粒度分布の平衡関数と自己保存関数とは，ある領域では同時に存在しなければならず，この二つの関数の間には（4.26）式からつぎの関係がなりたつなければならない。

$$n(v, t) = \frac{V(t)}{v_{av}^2} \psi(\eta) \quad (4.35)$$

ここで， ψ についてFriedlanderがブラウン運動による凝集について求めた解の（4.7b）式を用いて， $\psi(\eta) = \exp(-\eta)$ とおけば，上式は完全に（4.4）式に一致する。

さらに，上式はつぎのようにも書ける。

$$n(v, t) = V(t) v^{-2} \eta^2 \psi(\eta) \quad (4.36)$$

ここで， $V(t)$ が一定，あるいは v に無関係な関数であれば， $n(v, t)$ は v^{-2} のみの関数となり，これが平衡粒度分布を示すことになる。しかしながら，重力沈降などによって $V(t)$ は必ずしも一定ではなく，また，たとえ $V(t)$ が全体として一定であっても，これを平衡領域（ $v_l \sim v_m$ ）のみについてみれば必ずしも一定とは限らず， v に無関係な関数であるとも限らない。すなわち，（4.36）式は，厳密には平衡領域のみにおいてなりたち，その一般形は次式で表わさなければならない。

$$\begin{aligned} \frac{n(v, t)}{\int_{v_e(t)}^{v_m(t)} n(v, t) dv} &= \frac{\int_{v_e(t)}^{v_m(t)} v \cdot n(v, t) dv \cdot v^{-2} \eta^2 \psi(\eta)}{\int_{v_e(t)}^{v_m(t)} n(v, t) dv} \\ &= \text{一定（時間に無関係）} \end{aligned} \quad (4.37)$$

上式から $n(v)$ の一般形を解析的に求めることはできないが，これから推測される平衡領域における一般的な関係は次式である。

$$n(v) = A \cdot v^{-2} \eta^2 \psi(\eta) \quad (4.38)$$

試みに、自己保存関数を両対数紙上に表わすと図 4.7—10 となり、Case A の $\eta < 2$ の領域を除くと、すべて直線に近く、その勾配を表わす β 値は、Case A : 2.00, Case B : 1.1, Case C : 3.0, Case A-3-3 : 1.5 となり、図 4.4, 4.6 でみた平衡粒度分布の勾配と全く同じ値となる。すなわち、このことは (4.36) 式から予測されたところではあるが、(4.38) 式の妥当性を示しており、また、(4.38) 式は、自己保存関数の変数 η を v で置き換えれば、これが平衡粒度分布関数そのものであることを示している。

つぎに、平衡粒度分布関数を $n(v) = Cv^{-\beta}$ としたときの β の値について、数値計算、実験、次元解析によるものを表 4.3 に示す。ここで、実験の条件は数値計算の Case A-3-3 にほぼ相当するが、両者の値が厳密には一致していないのは、実験の場合の粒子の損失によるものと考えられる。また、次元解析の条件と数値計算の条件とのうち、厳密に対応すべきものは、D-1 と Case A, Model I とであるが、数値計算による粒度分布のうち、次元解析の条件に対応する領域はごくせまい。すなわち、D-1 はブラウン運動の支配的な場合であって、このような領域は粒径が元来 $0.1 \sim 0.2 \mu$ 以下だからである。

4.4 結語

本章においては、エアロゾル粒子の粒度分布変化における法則性を明らかにするため、まず、粒度分布変化に関連する外的、内的諸因子を分類整理し、また、粒子の生成から消滅にいたる過程を、その経過時間に従って三段階に分け、生長期における第 1 期平衡分布と衰退期における第 2 期平衡分布とについて考察した。

第 1 期平衡分布については、凝縮過程で生成される微小粒子の粒度分布は、ごく初期段階では対称型分布に近いが、この期間はごく短時間であり、実用的には対数正規分布のような非対称型分布としてよいことを示し、第 II 章の実験結果との間にもなんら矛盾のないことを明らかにした。

第 2 期の平衡分布については、従来のいくつかの研究によって部分的にはすでに明らかにされているところも含めて、こゝでは、数値計算、実験、次元解析により総合的な考察を行ない、つぎの諸点を明らかにした。

① 本研究で対象にした範囲では、いかなる条件においても、その条件が定常ならば、それに対応する平衡粒度分布および自己保存関数が存在し、その形は粒度分布の初期条件に関連しない。

② 平衡粒度分布は $n(v) = Cv^{-\beta}$ 、自己保存関数は $\psi(\eta) = C'\eta^{-\beta}$ の形で表わされる。

③ β の値は、異なった条件について、異なった方法で求めた結果から総合してみると、おおよそ $1 \sim 3$ の範囲内にあり、その平均的な値は 2.0 である。このことは、前述の Junge

表 4.3 β 値の総括

Case No	境界 条件	粒 度 分 布 変 化 機 構					混 合 条 件			β 値		備 考
		凝 集			重 力 沈 降	拡 散 沈 着	Model			平 衡 粒 度 分 布	包 絡 線	
		ブラウ ン 運 動	乱 流	重力 沈 降			I	II	III			
(数 値 計 算 に よ る も の)												
A-1-1	開	○					○				(2.1)	
A-2-1	〃	○					○				2.07	
A-3-1	〃	○					○				2.07	
B-1-1	〃		○	○			○			1.1	(2.2)	
B-2-1	〃		○	○			○			(<1.8)	(2.0)	
B-3-1	〃		○	○			○			(<1.5)	(2.1)	
C-1-1	閉		○	○			○			(>3.0)	(3.1)	
C-2-1	〃		○	○	○	○	○			(3.0)	(3.1)	
C-3-1	〃		○	○	○	○	○			3.6	3.5	
A-2-2	開	○						○		(1.40)		
A-3-2	〃	○						○		(1.16)		
B-1-2	〃		○	○				○		(2.0)~1.53		
B-3-2	〃		○	○				○		(2.09)		
C-1-2	閉		○	○	○	○	○			2.86		
C-2-2	〃		○	○	○	○	○			2.76		
C-3-2	〃		○	○	○	○	○			2.53		
A-3-3	開	○							○	1.3~2.0		
(実 験 に よ る も の)												
R-1~4	閉	○			○	○			△	2.15~2.44		a
(次 元 解 析 に よ る も の)												
D-1	開	○					○			1.4~1.5		
D-2	〃		○				○			1.75, 2.0		
D-3	〃				○		○			2.25		b

註 a : 連続排出があるので厳密には Model III ではない。

b : 開領域であるが上部からの重力沈降による補給は考慮されていないので半開領域に相当する。

() 内は、まだ平衡に達していない可能性のあるもの。

らによる自然界の実測値の平均的な値ともよく合致する。

なお、とくに Model III の数値計算と実験資料とが限られたものであるために、上記の結果は全体的な傾向を十分判定するための根拠としては欠けるところもあるが、こうした点については今後の研究にまきたい。

参 考 文 献

1. 例えば Cadle, R. D.: Particle Size-Theory and Industrial Applications, p.31(Reinhold, 1965)
2. Hounam, R. F.: AERE-M 1469(1965)
3. Gale, H. J.: AERE-4736(1965)
4. Iranzo, E.: Radiological Health and Safety in Mining and Milling of Nuclear Materials Vol. II, p.257(IAEA, Vienna, 1963)
5. Selby, J. M.: HW-SA-2623(1962)
6. Anderson, B. V.: HW-SA-3197(1963)
7. II, 62) に同じ
8. III, 18) に同じ
9. Espenscheid, W. F., Kerker, M. and Matijević, E.: J. Phys. Chem. 68, 3093(1964)
10. Junge, C. E.: Artificial Stimulation of Rain (ed. by H. Weickmann and W. Smith), p.3(Pergamon Press, 1955)
11. Junge, C. E.: J. Meteor. 12, 13(1955)
12. Junge, C. E.: Air Chemistry and Radioactivity, p.111 (Academic Press, 1963)
13. Friedlander, S. K.: J. Meteor. 17, 373(1960)
14. Friedlander, S. K.: *ibid.*, 479
15. Friedlander, S. K.: J. Meteor. 18, 753(1961)
16. Friedlander, S. K.: Proc. 1st Nat'l Conf. on Aerosols, p.115 (Prague, 1965)
17. Moore, D. J. and Mason, M. J.: Quart. J. Roy. Meteor. Soc. 80, 583(1954)
18. Volz, F.: Berichte des Deutschen Wetterdienstes, Nr. 13(1954)
19. Kottler, F.: J. Franklin Inst. 250, 339(1950)

20. Kottler, F.: *ibid.*, 419
21. Epstein, B.: *J. Franklin Inst.* 244, 471(1947)
22. Schumann, T. E. W.: *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.* 66, 195(1940)
23. East, T. W. R. and Marshall, J. S.: *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.* 80, 26(1954)
24. Mason, B. J. and Ramanadham, R.: *ibid.*, 388
25. Telford, J. W.: *J. Meteor.* 12, 436(1955)
26. Valentas, K. J., Bilous, O. and Amundson, N. R.: *I & EC Fundamentals* 5, 271(1966)
27. Valentas, K. J. and Amundson, N. R.: *ibid.*, 533
28. Friedman, B. and Shiffman : *Appl. Math. Group, New York Univ., Memo.* 100. 1M, N. D. R. C.(1944)
29. Martynov, G. A. and Bakanov, S. P.: *Research in Surface Forces* (ed. by B. V. Deryagin), p.182(1961)
30. 1)と同じ, p.75
31. Langstroth, G. C., Gillepsie, T. and Pearce, R. M.: *Chem. Rev.* 44, 337(1949)
32. Yaffe, I. S. and Cadle, R. D.: *J. Phys. Chem.* 62, 510(1958)
33. II, 66)と同じ
34. Devir, S. E.: *J. Colloid and Interface Sci.* 21, 9(1966)
35. Fair, G. M. and Gemmel, R. S.: *J. Colloid Sci.* 19, 360(1964)
36. Swift, D. L. and Friedlander, S. K.: *ibid.*, 621
37. Friedlander, S. K. and Wang, C. S.: *J. Colloid and Interface Sci.* 22, 126(1966)
38. Hidy, G. M.: *J. Colloid Sci.* 20, 123(1965)
39. Hidy, G. M. and Lilly, D. K.: *ibid.*, 867
40. Quon, J. E. and Mockros, L. F.: *Int. J. Air & Wat. Poll.* 9, 279 (1965)
41. Mockros, L. F., Quon, J. E. and Hjelfelt Jr., A. T.: *J. Colloid and Interface Sci.* 23, 90(1967)
42. 高橋他: 第21回土木学会年次学術講演会予稿集 II-166(1966)
43. Saffman, P. G. and Turner, J. S.: *J. Fluid Mech.* 1, 16(1956)
44. Corner, J. and Pendlebury, E. D.: *Proc. Phys. Soc. B*, 64, 645 (1951)

図 4.1 蒸気の凝縮による粒子の生長

$$t = \frac{1}{4a} \left\{ \frac{3}{2\Delta} (r^2 - r_0^2) + (r - r_0) + 3\Delta \cdot \ln \left| \frac{r + \Delta}{r_0 + \Delta} \right| \right\}$$

$$a = h D C_g = \frac{3}{4\ell} D C_g = 1.0 \text{ (cm/sec)}$$

$$\Delta \equiv \ell = 10^{-5} \text{ (cm)}$$

10^2

r/r_0

10

1

$10^{14.7} \text{ A4-1875} \times 2507^\circ$

10^{-6}

10^{-5}

10^{-4}

10^{-3}

$t \text{ (sec)}$

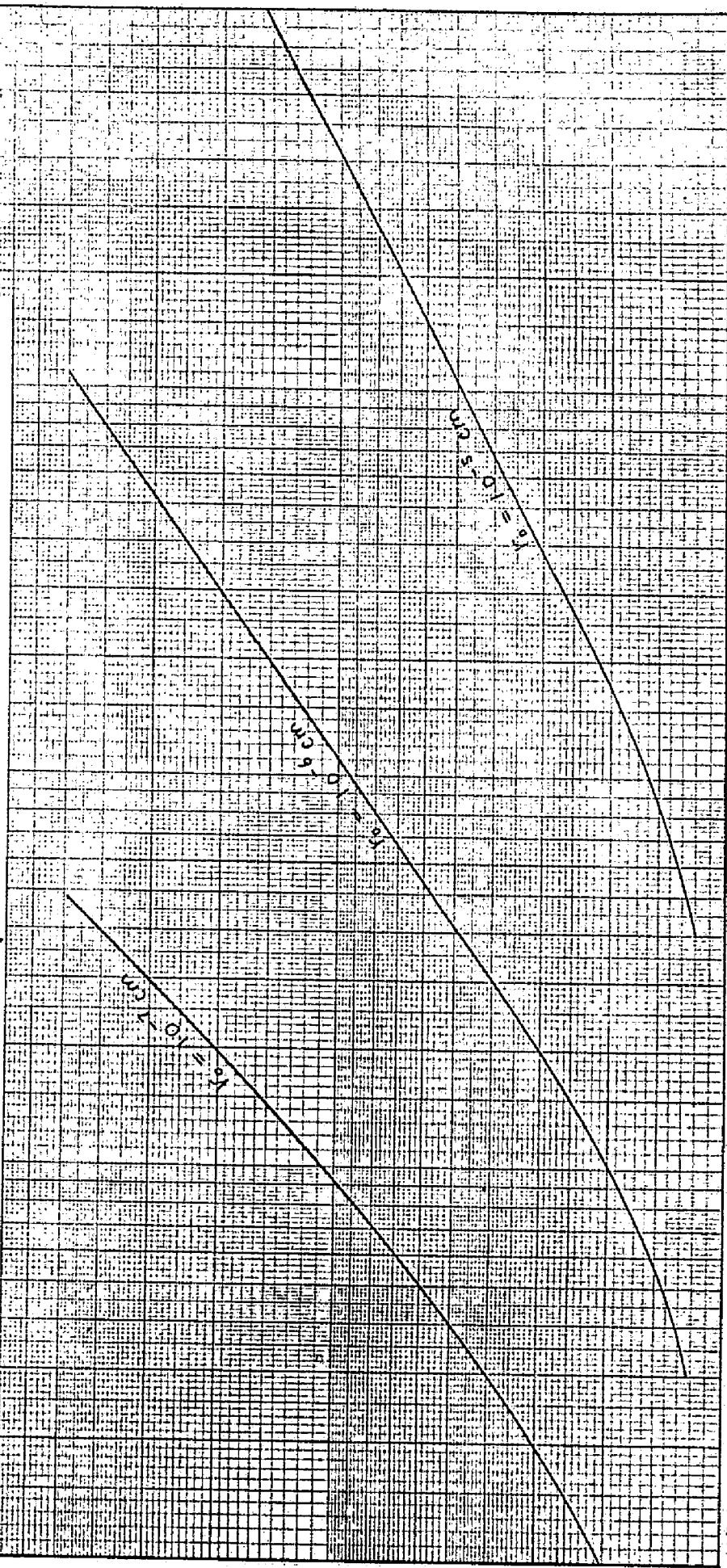


図 4.2-1 $f(r)$ の時間的变化 (生長期)

$t=0$ で $r_0 = 10^{-6} \text{ cm}$
 $\sigma = 10^{-5} \text{ sec}$

1. $\bar{r} = 5 \times 10^{-6} \text{ sec}$
 2. $\bar{r} = 10^{-5} \text{ sec}$
 3. $\bar{r} = 2 \times 10^{-5} \text{ sec}$

4. $\bar{r} = 5 \times 10^{-5} \text{ sec}$
 5. $\bar{r} = 10^{-4} \text{ sec}$

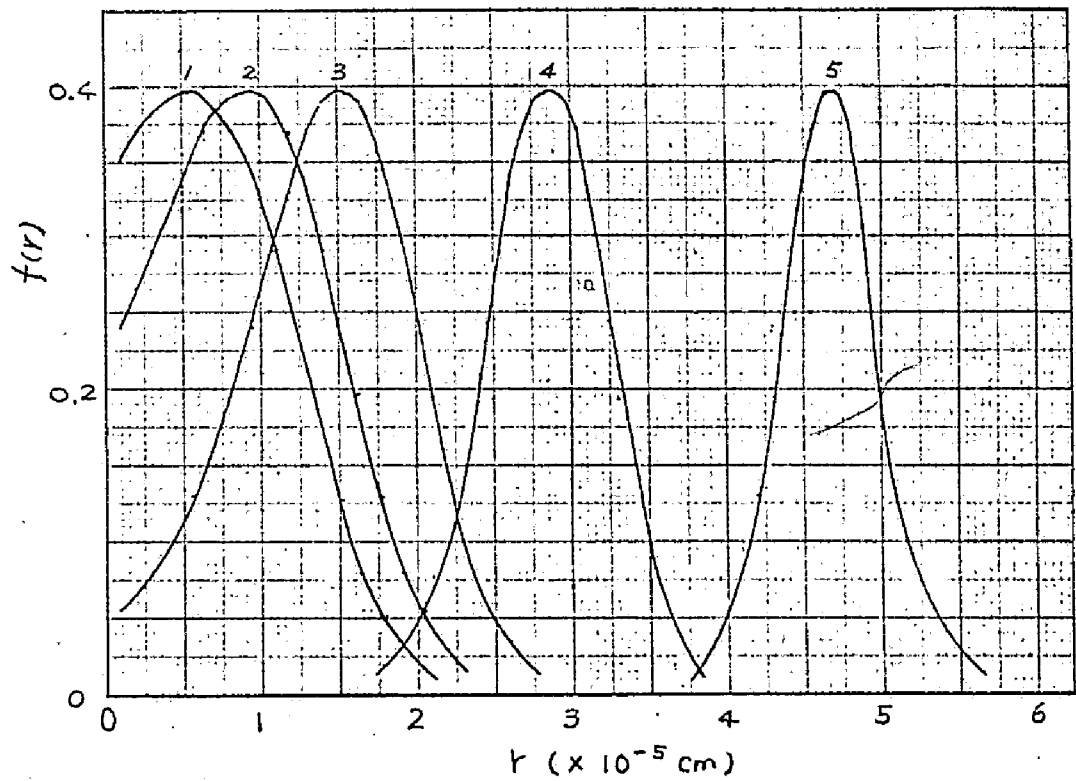


図 4.2-2 $f(r)$ の時間的变化

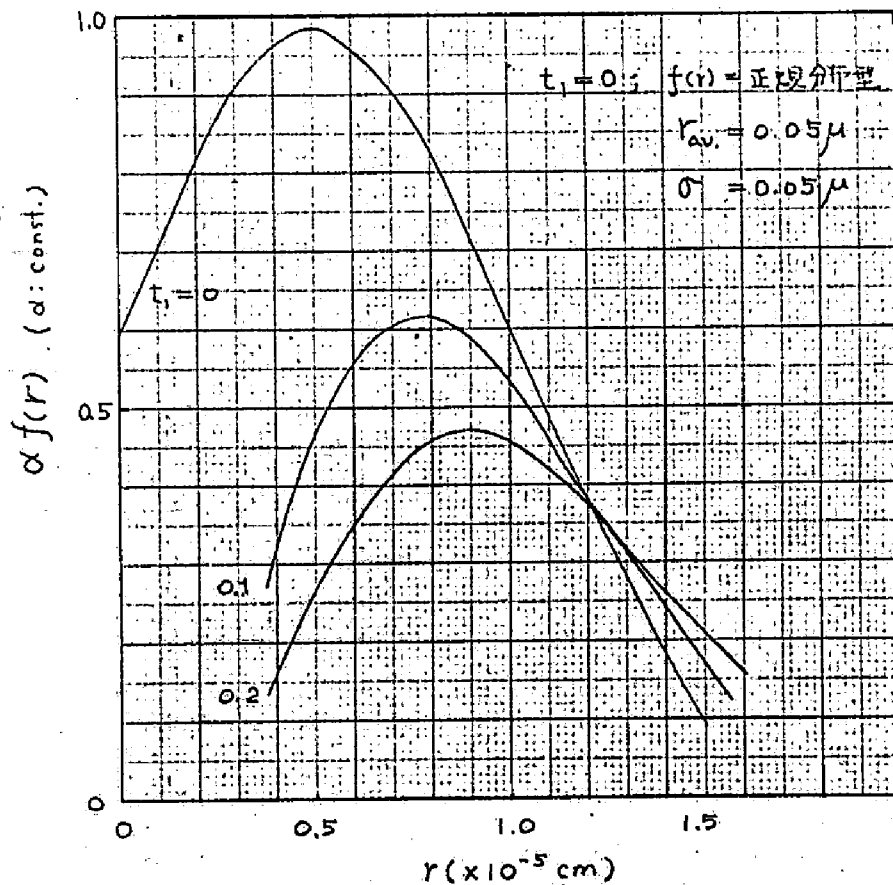
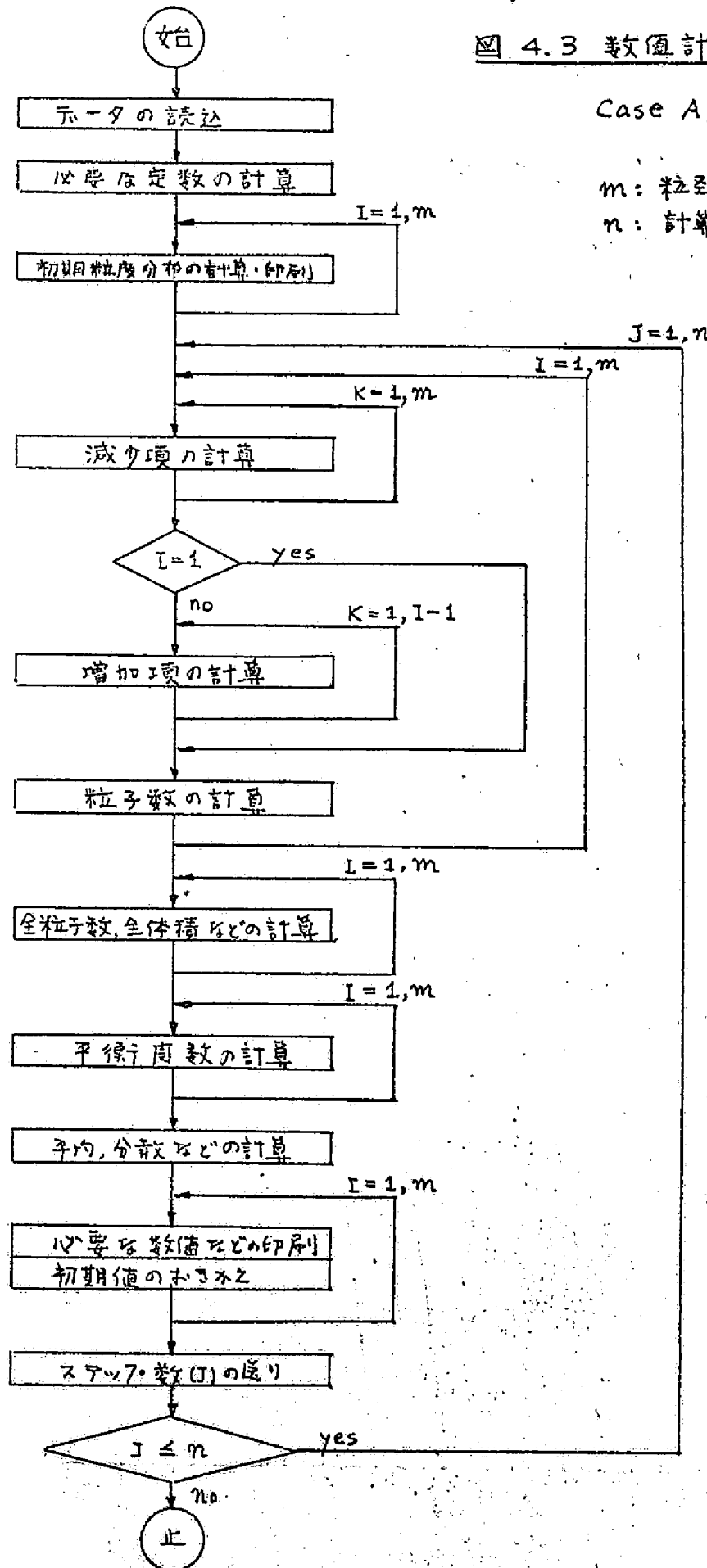


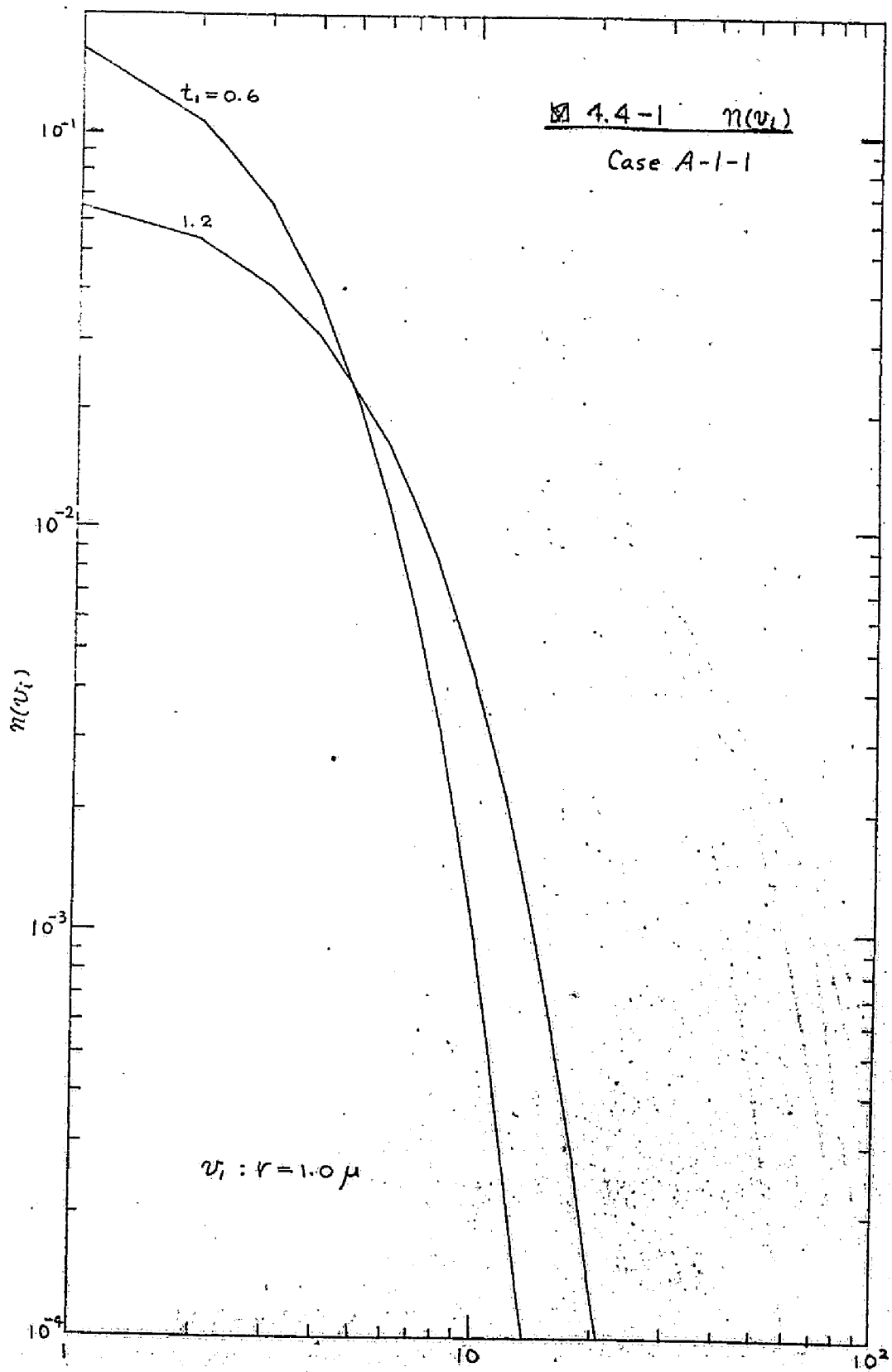
図 4.3 数値計算フローチャート

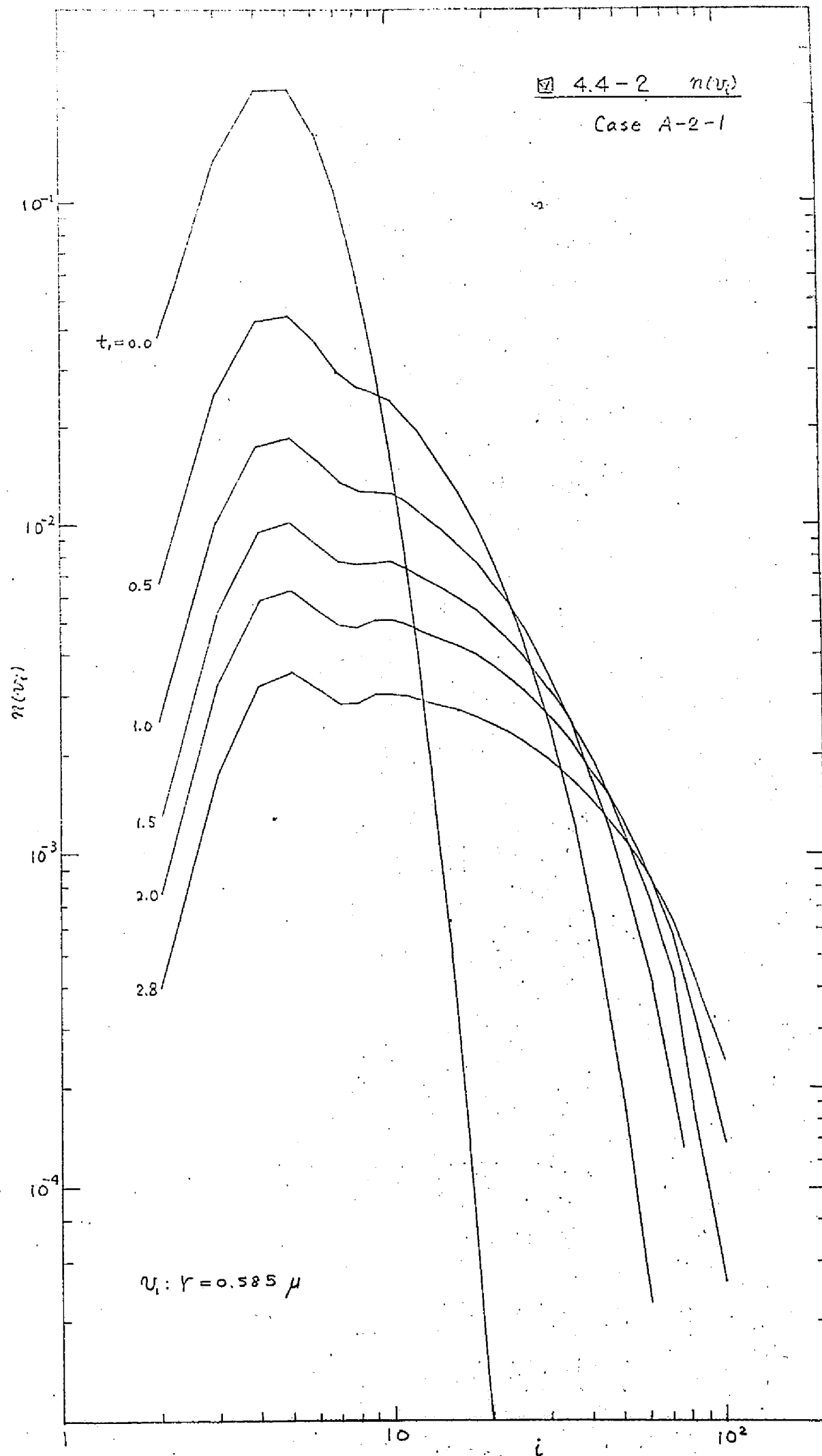
Case A, B-Model I

m : 粒子のステーション数

n : 計算ステップ数

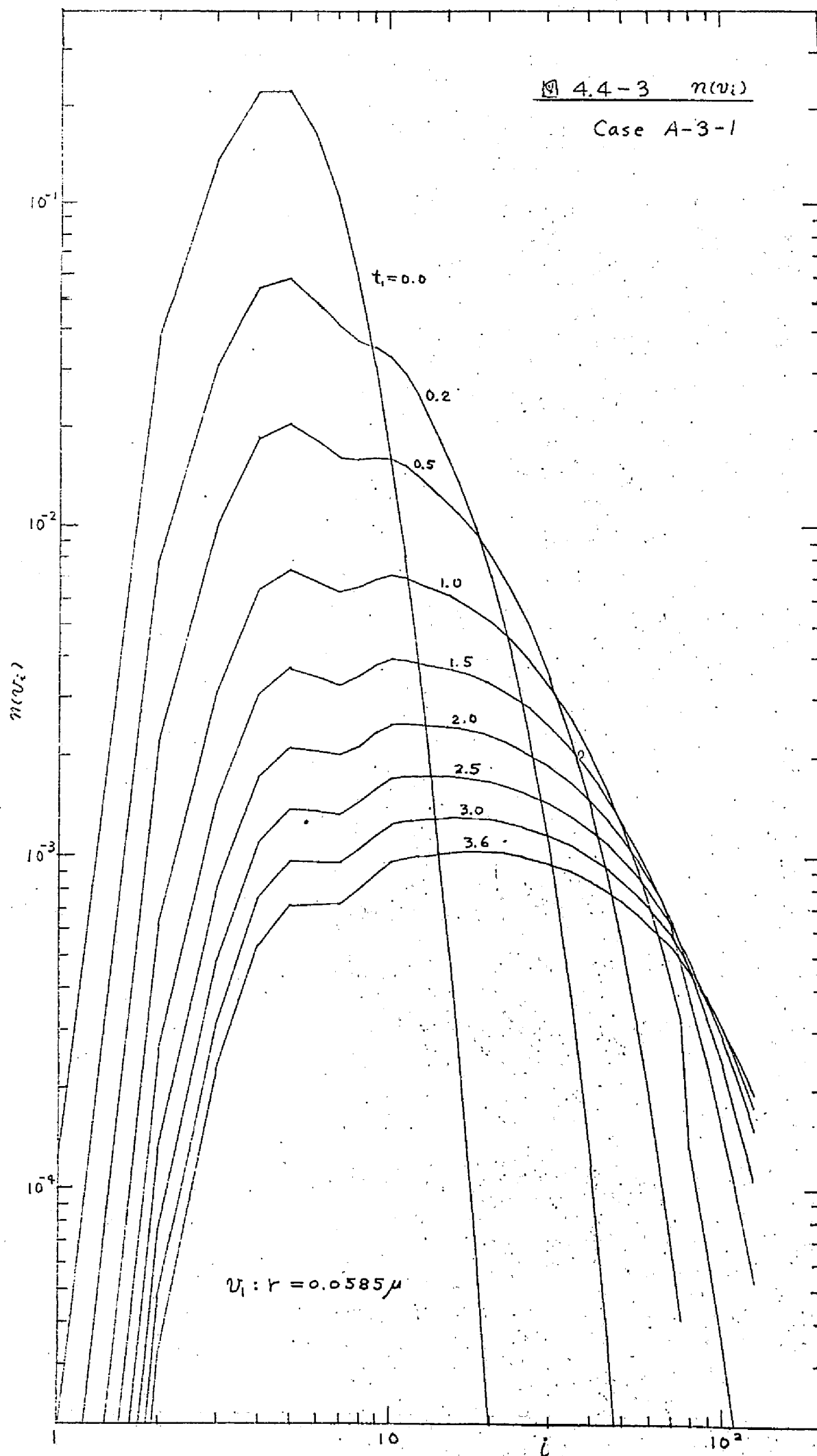






4.4-3 $n(v_i)$

Case A-3-1



4.4-4 $n(v_i)$

Case B-1-1

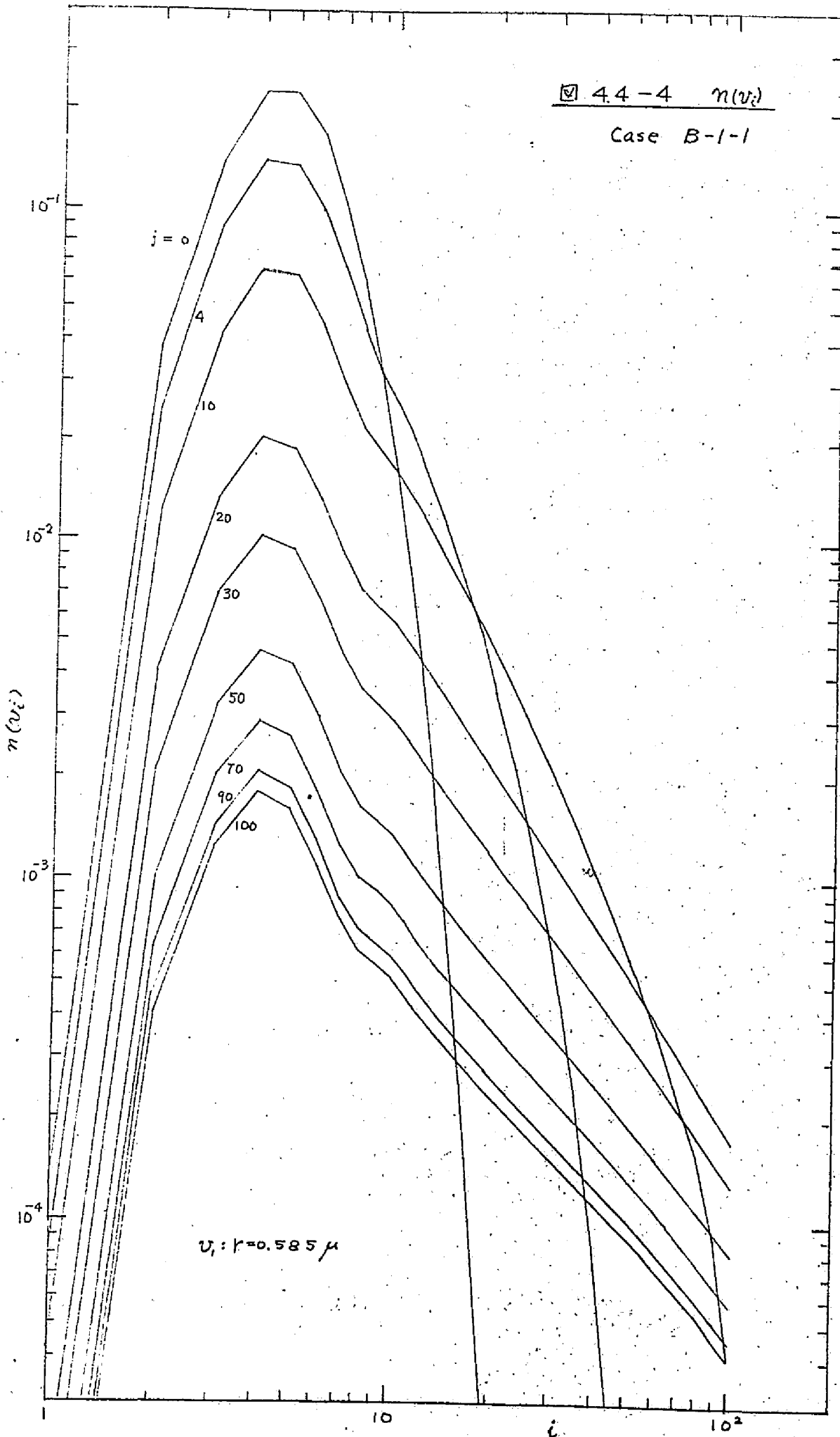
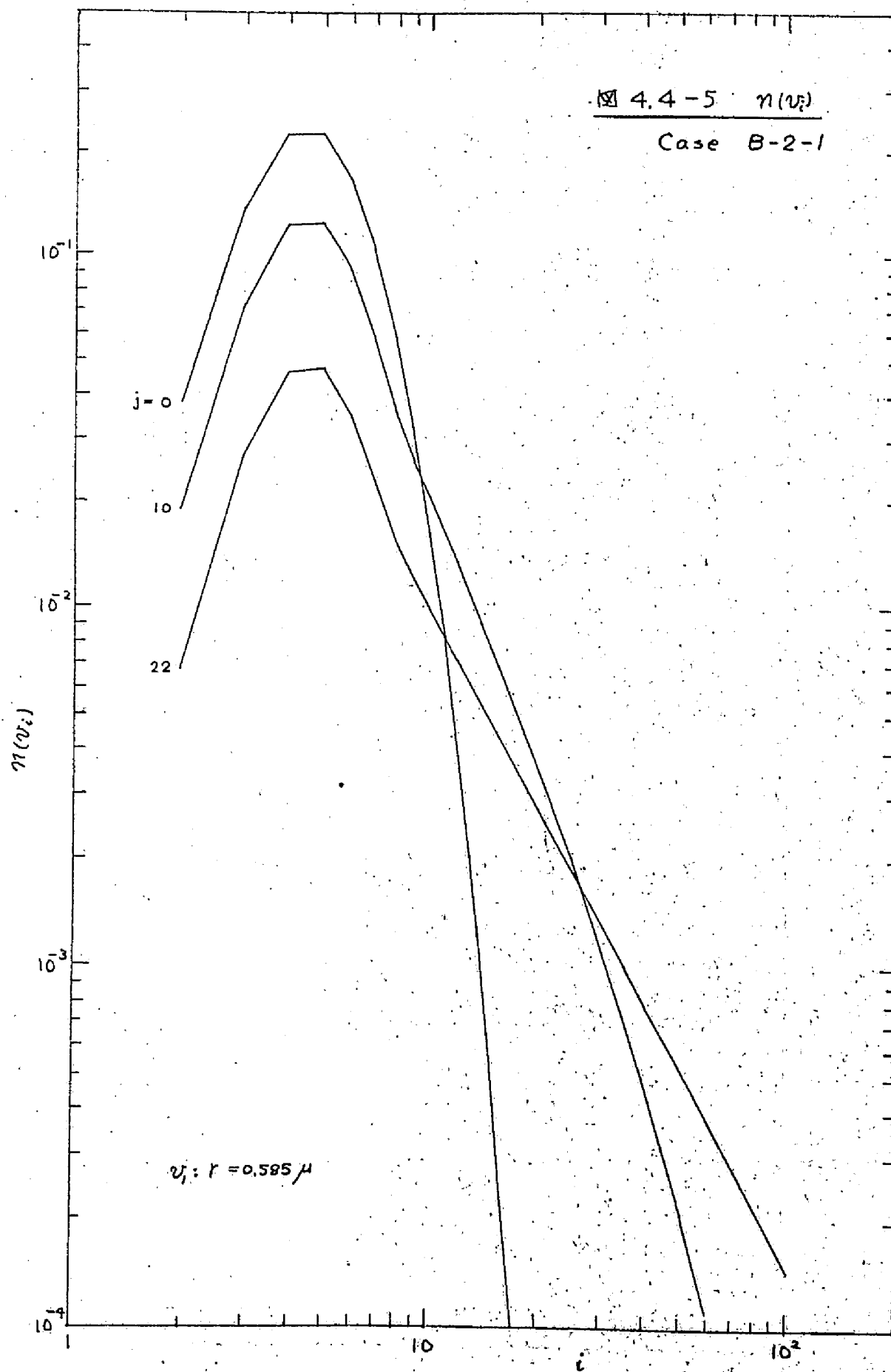


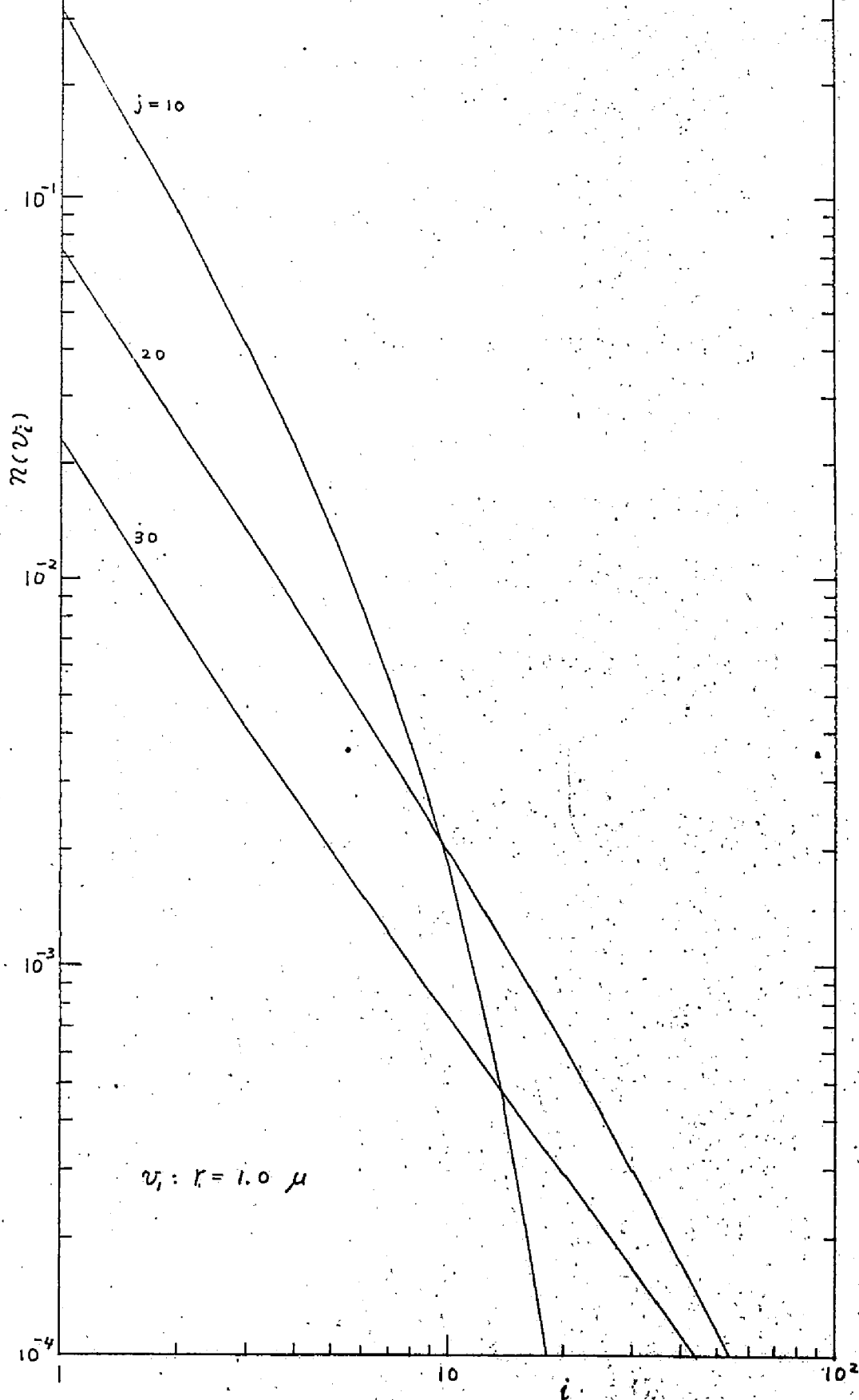
图 4.4-5 $\eta(\nu_i)$

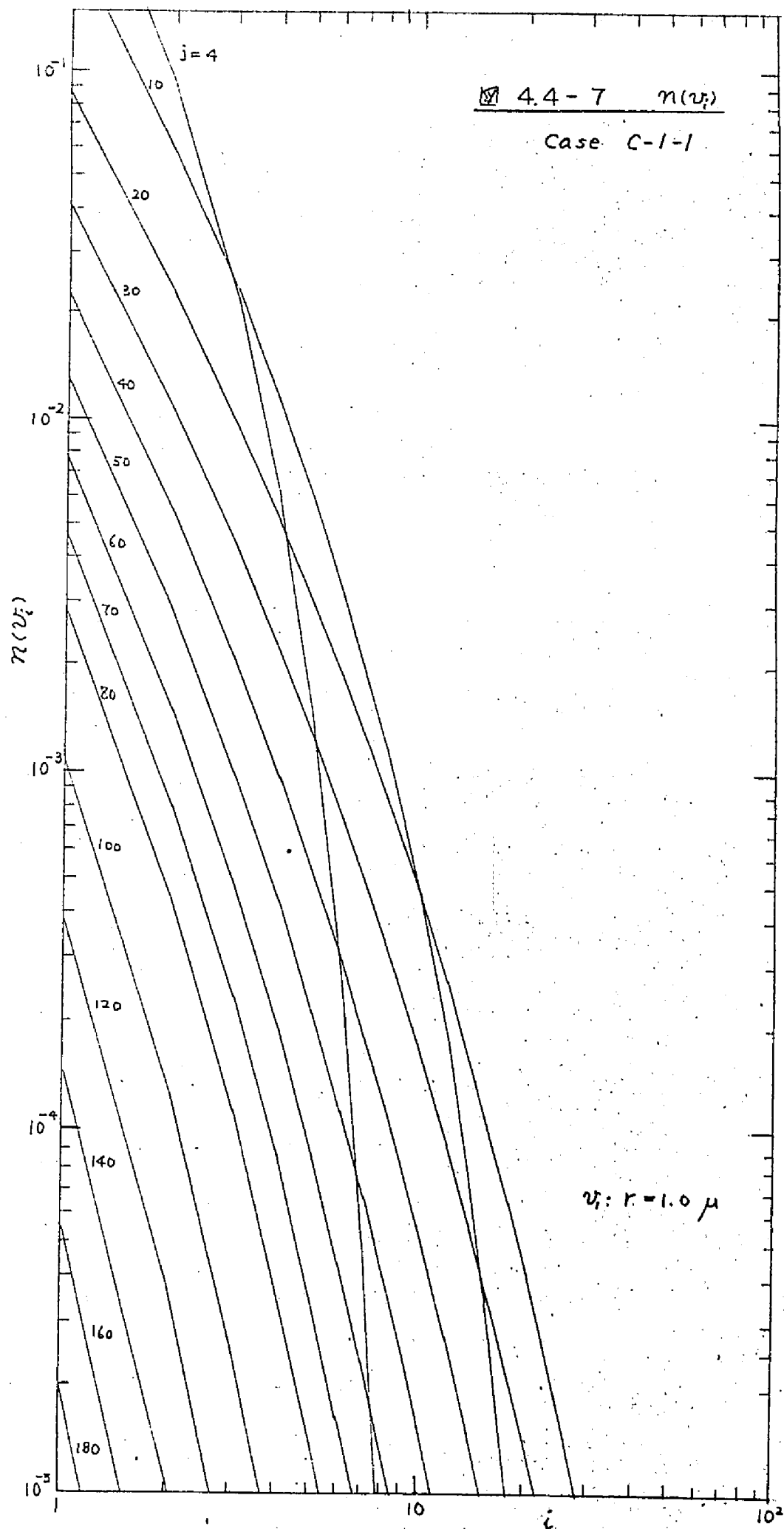
Case B-2-1

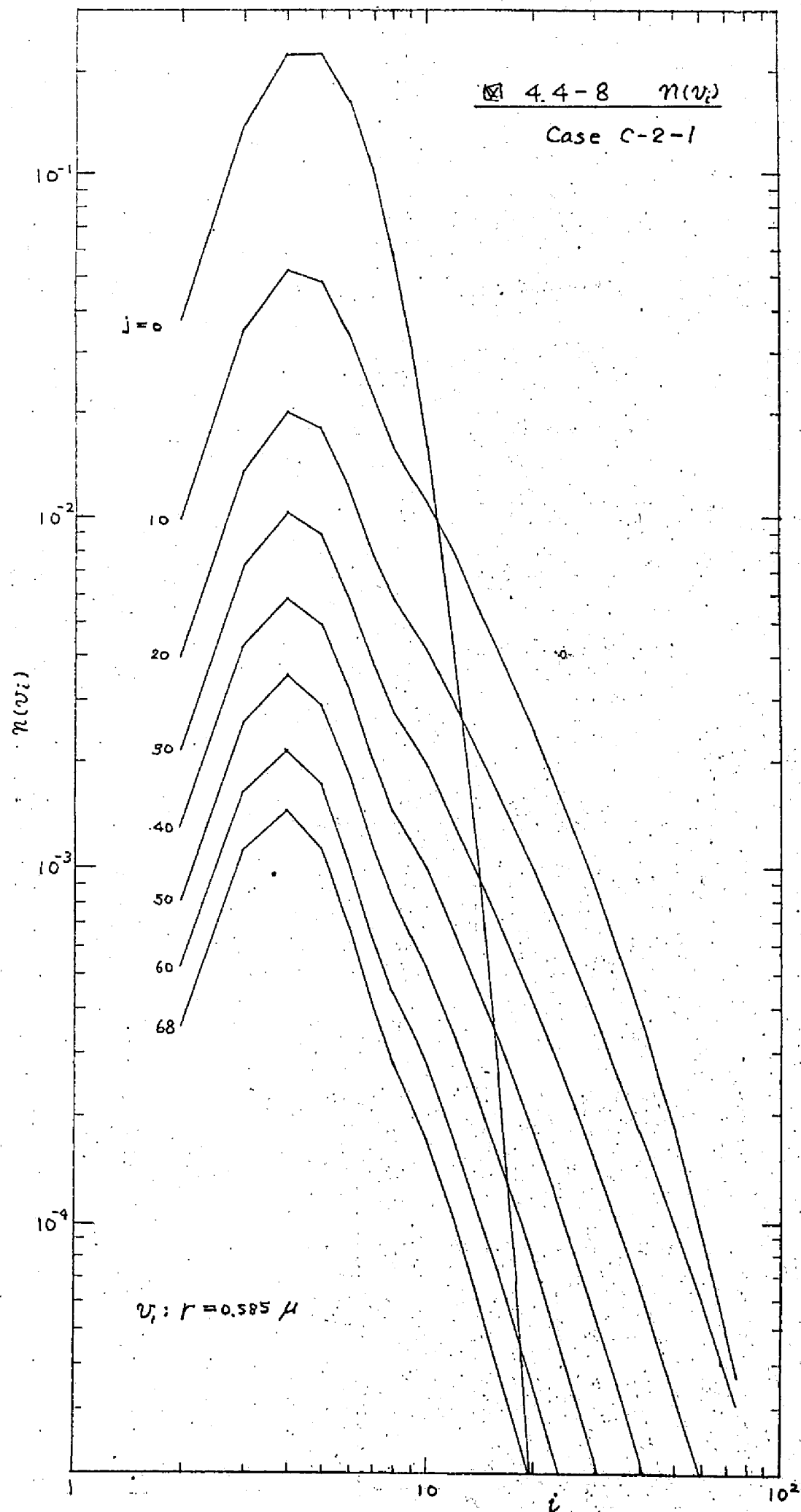


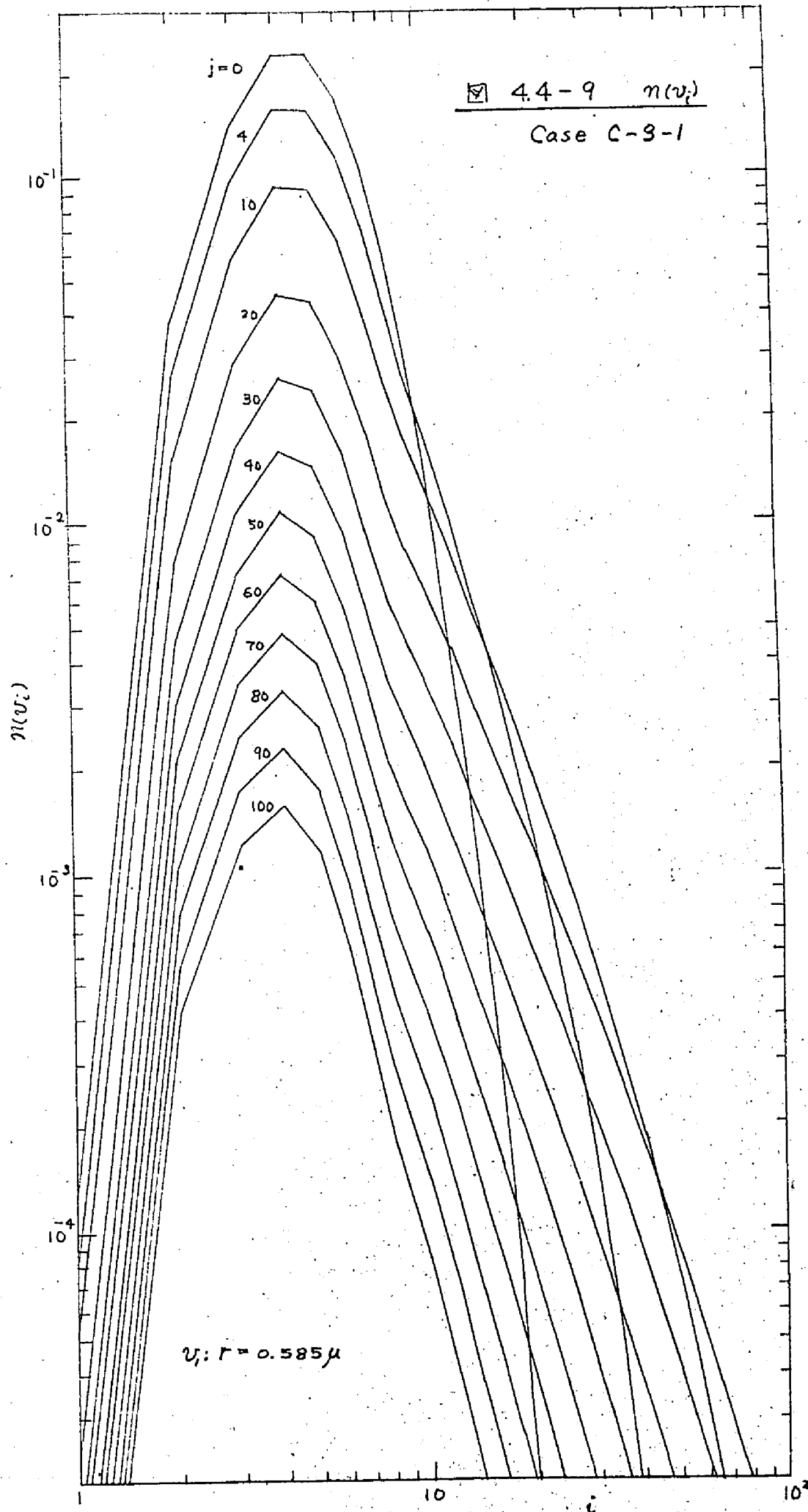
4.4-6 $n(v_i)$

Case B-3-1









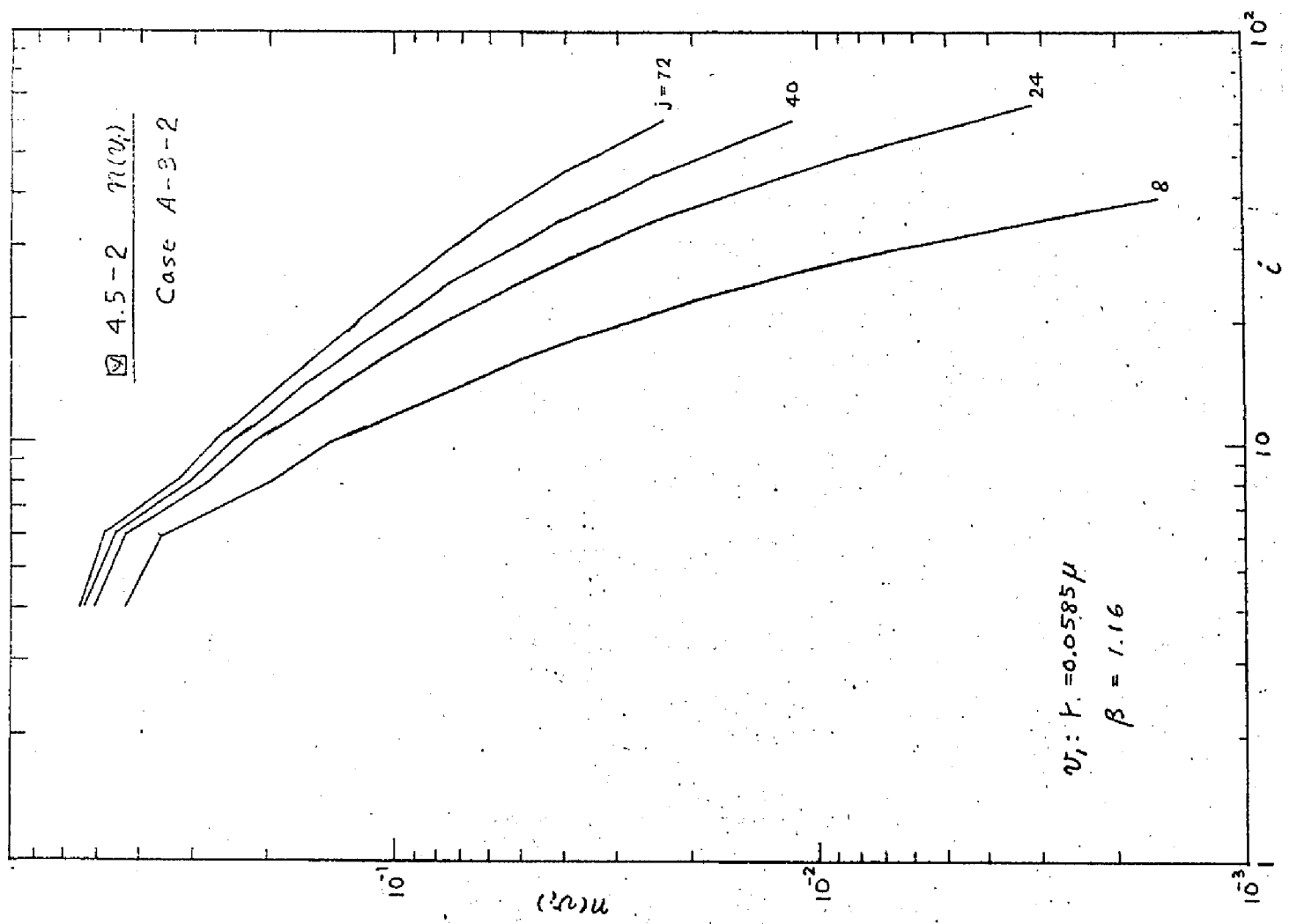
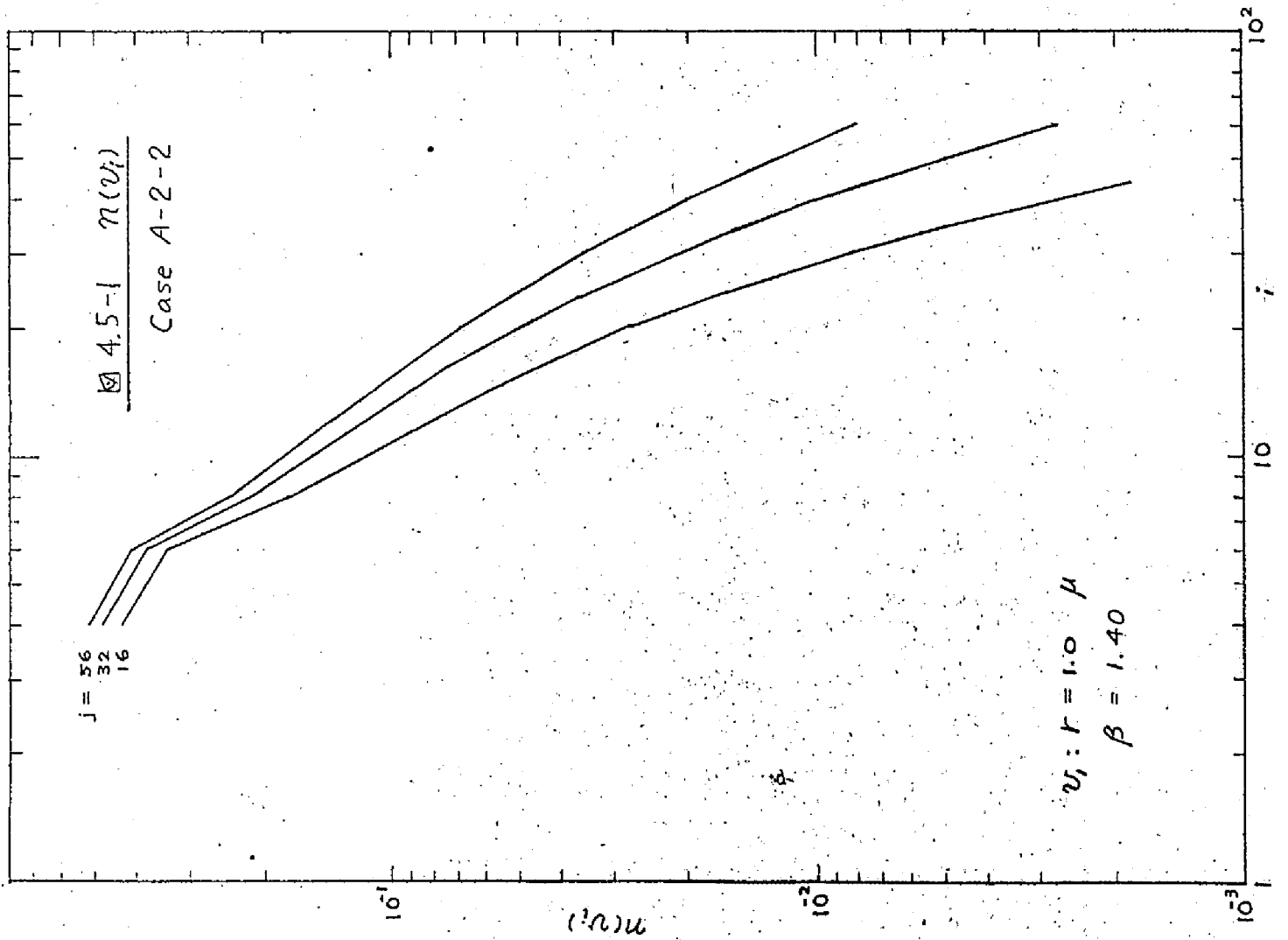


图 4.5-3 $n(\eta)$
Case B-1-2

$j=100$
60
30
20

$U_1: r=0.585 \mu$
 $\beta=1.53$

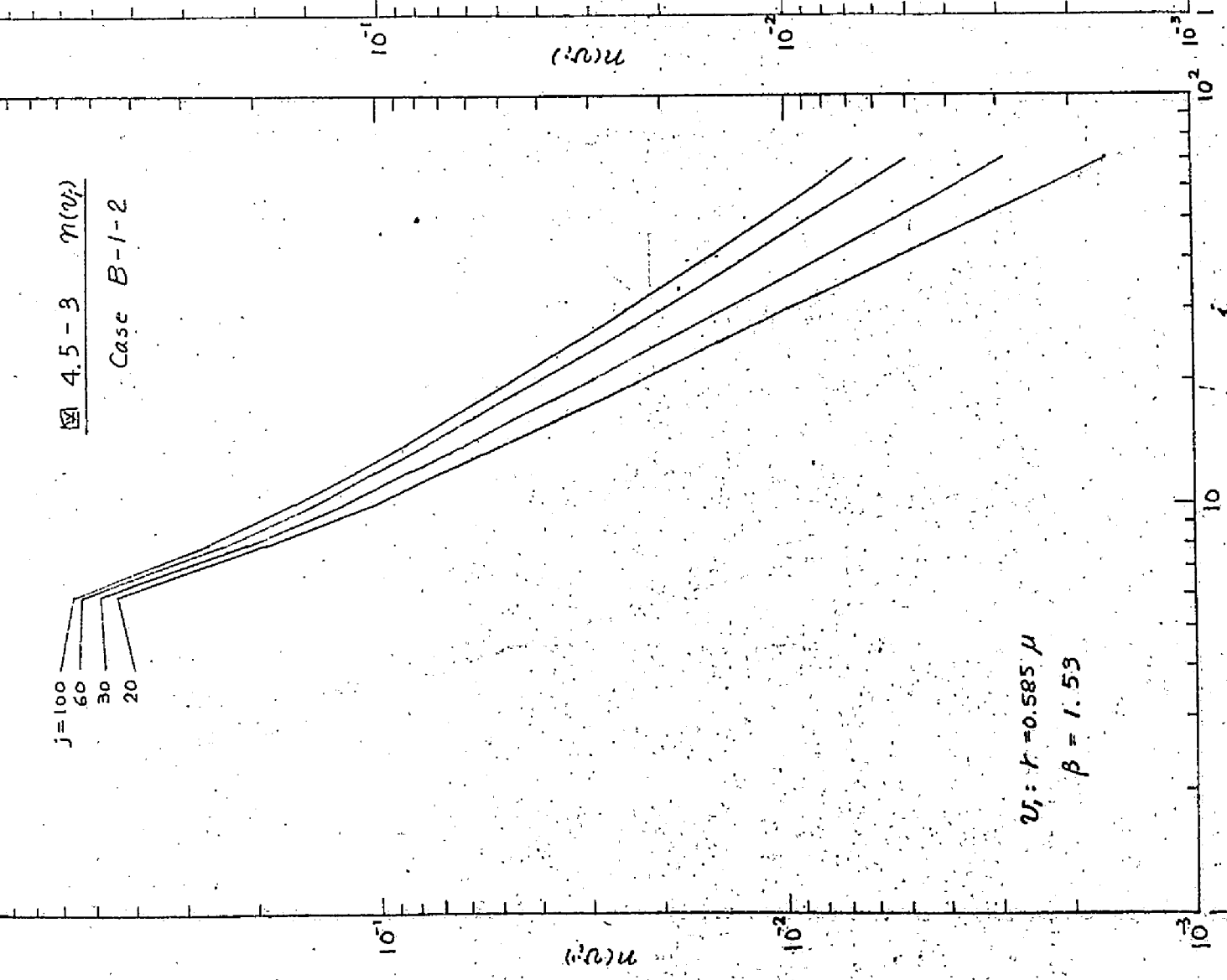
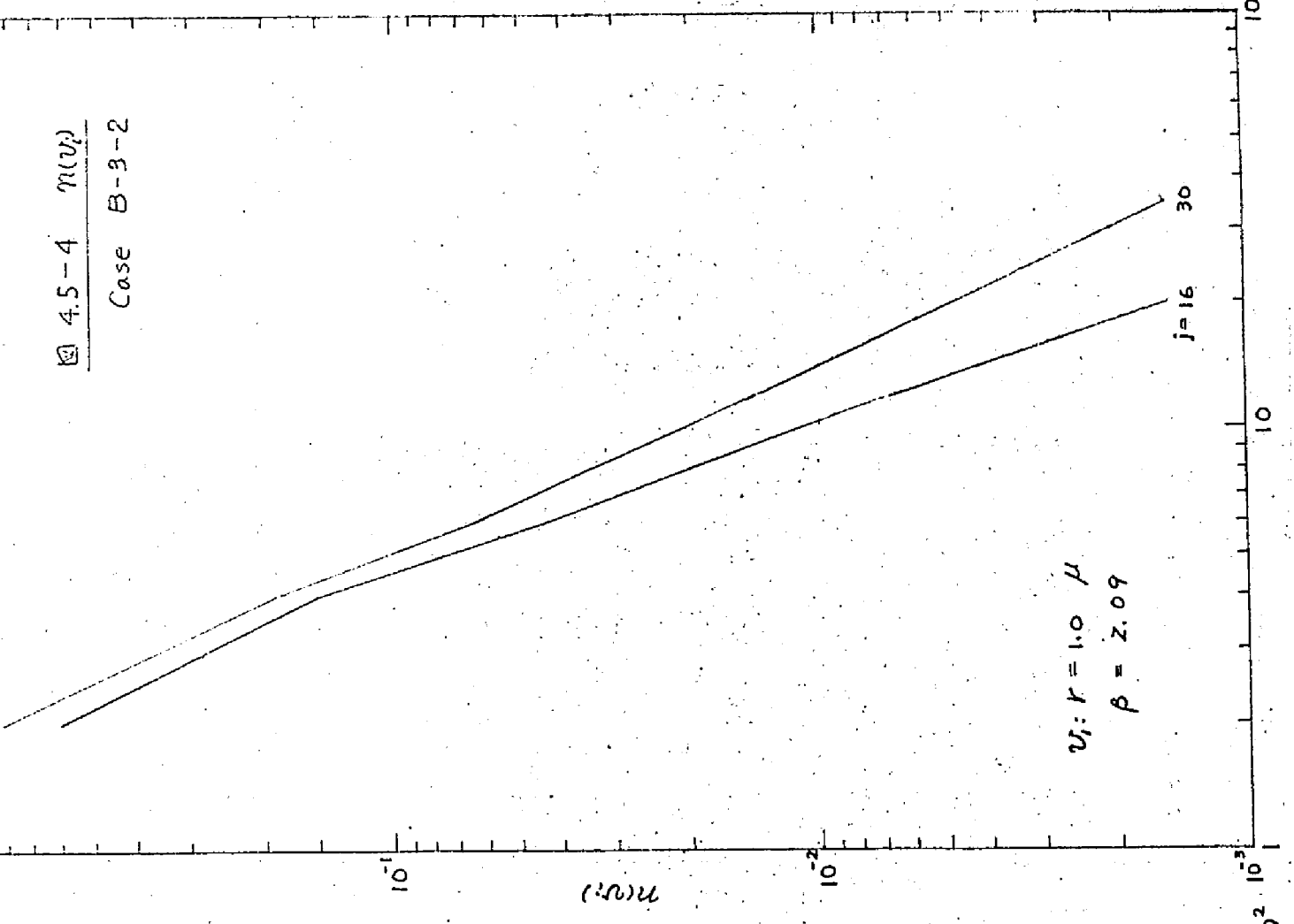


图 4.5-4 $n(\eta)$
Case B-3-2

$U_1: r=1.0 \mu$
 $\beta=2.09$



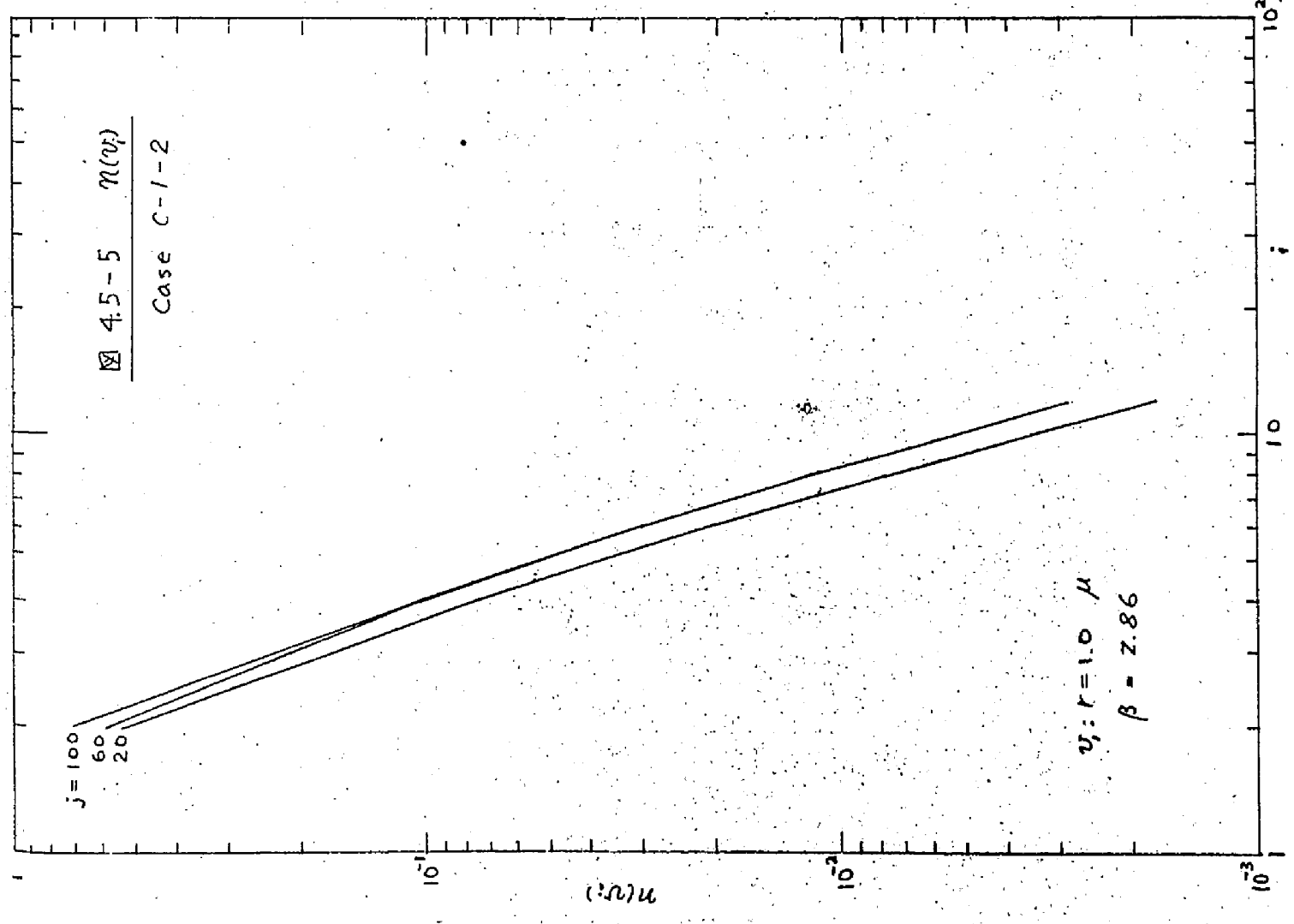
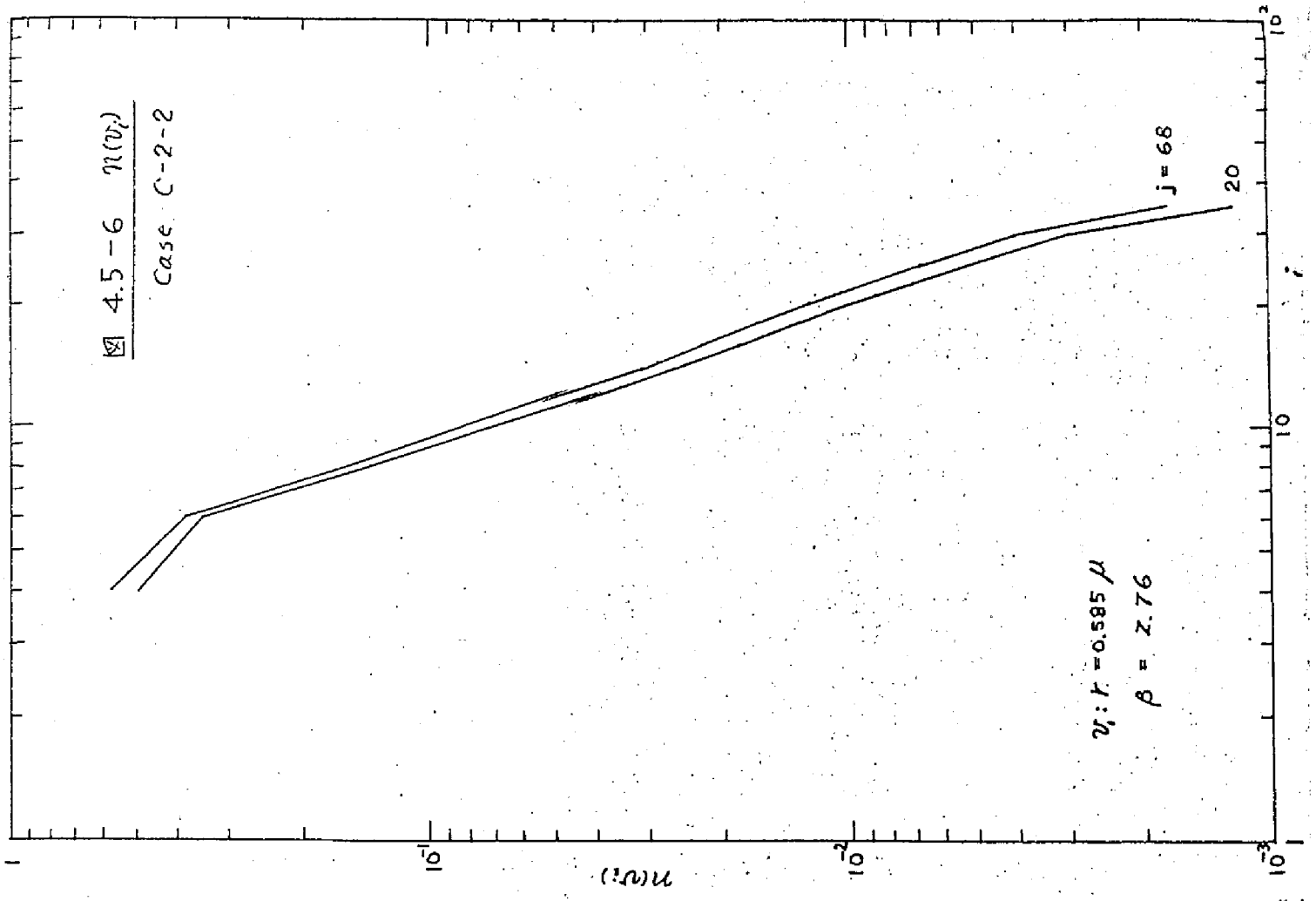


図 4.5-7 $n(v_i)$

Case C-3-2

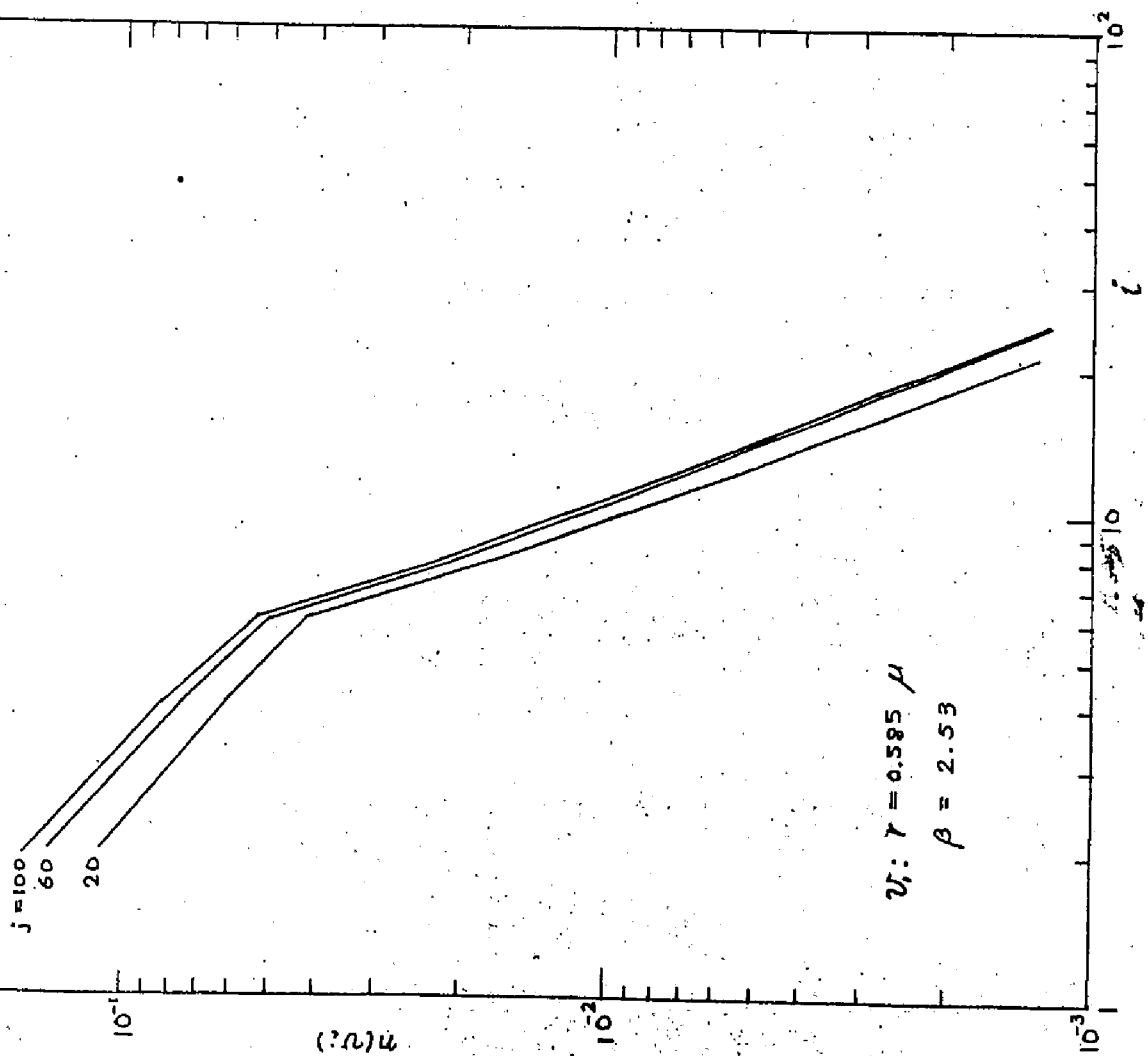
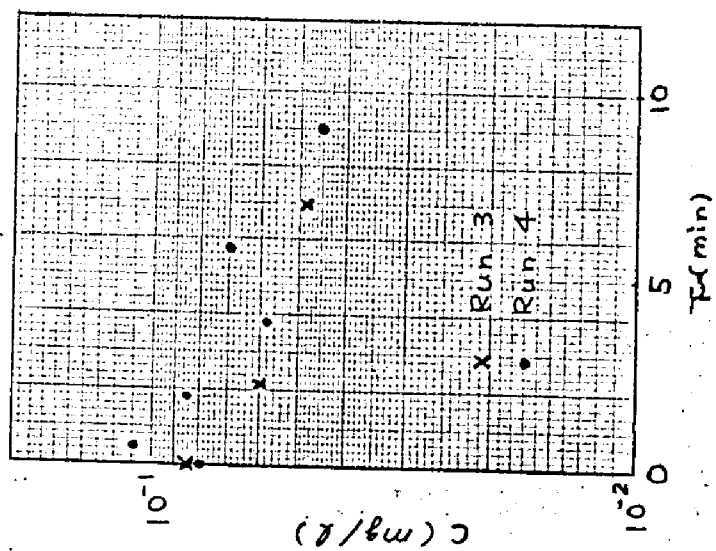
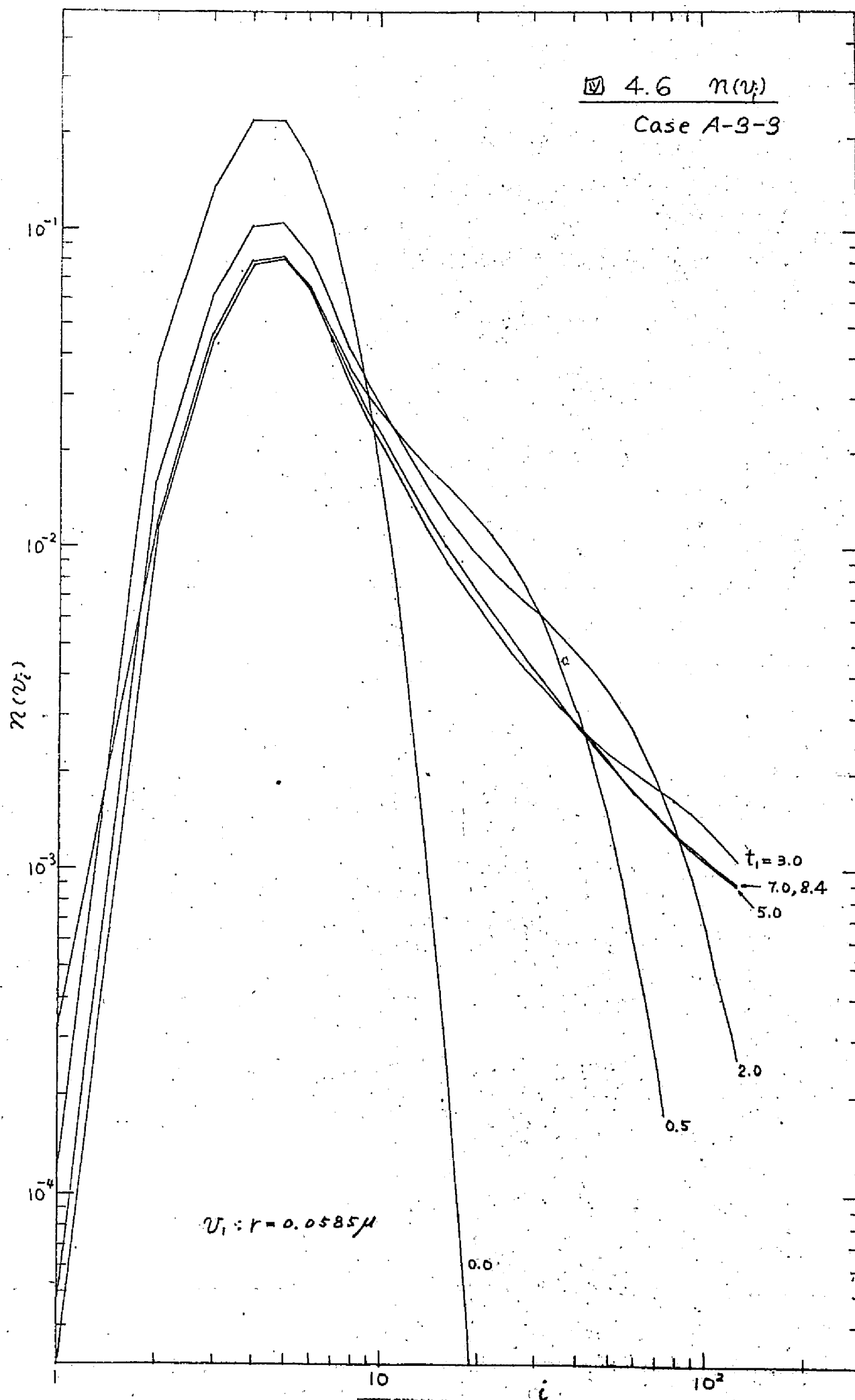
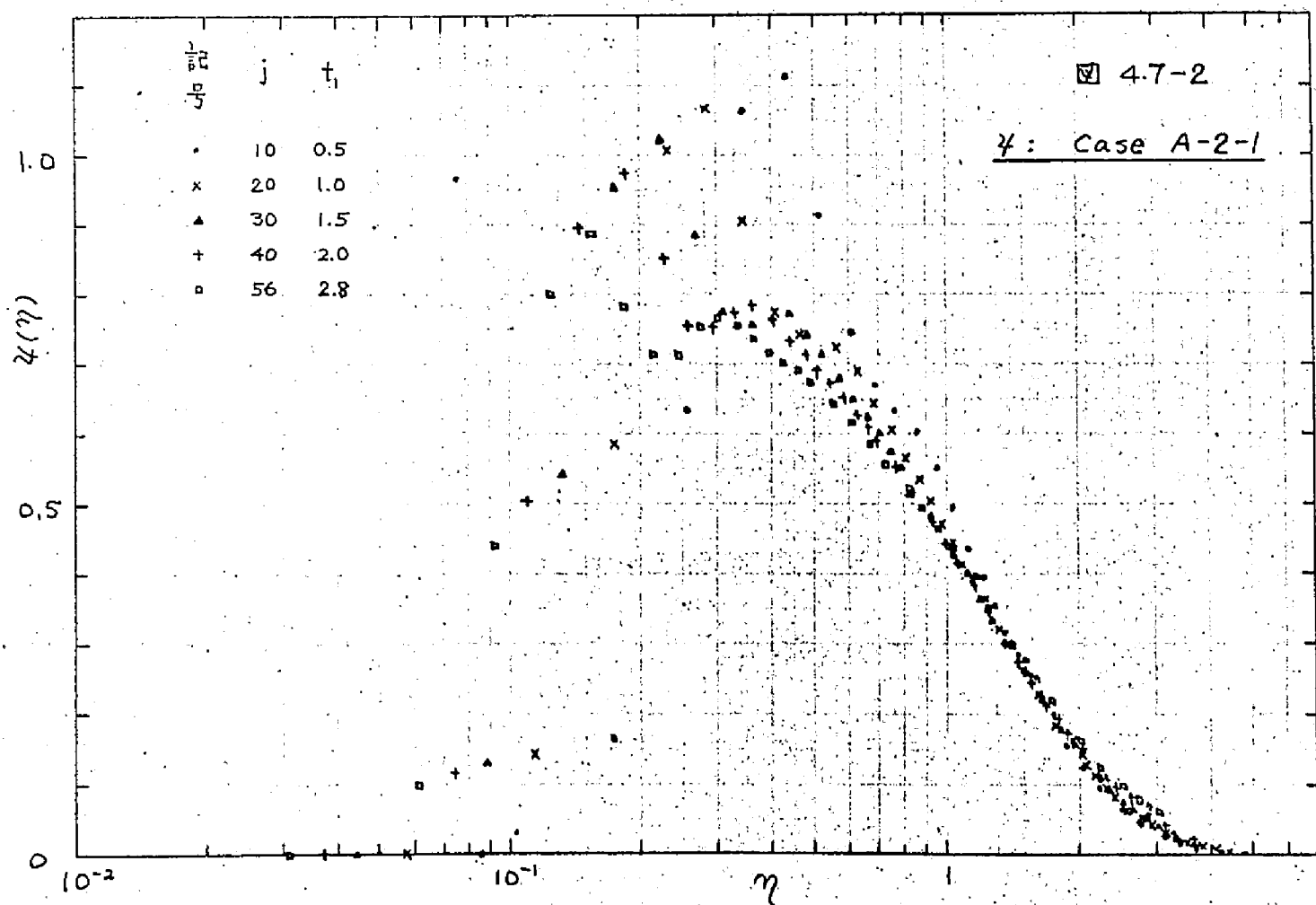
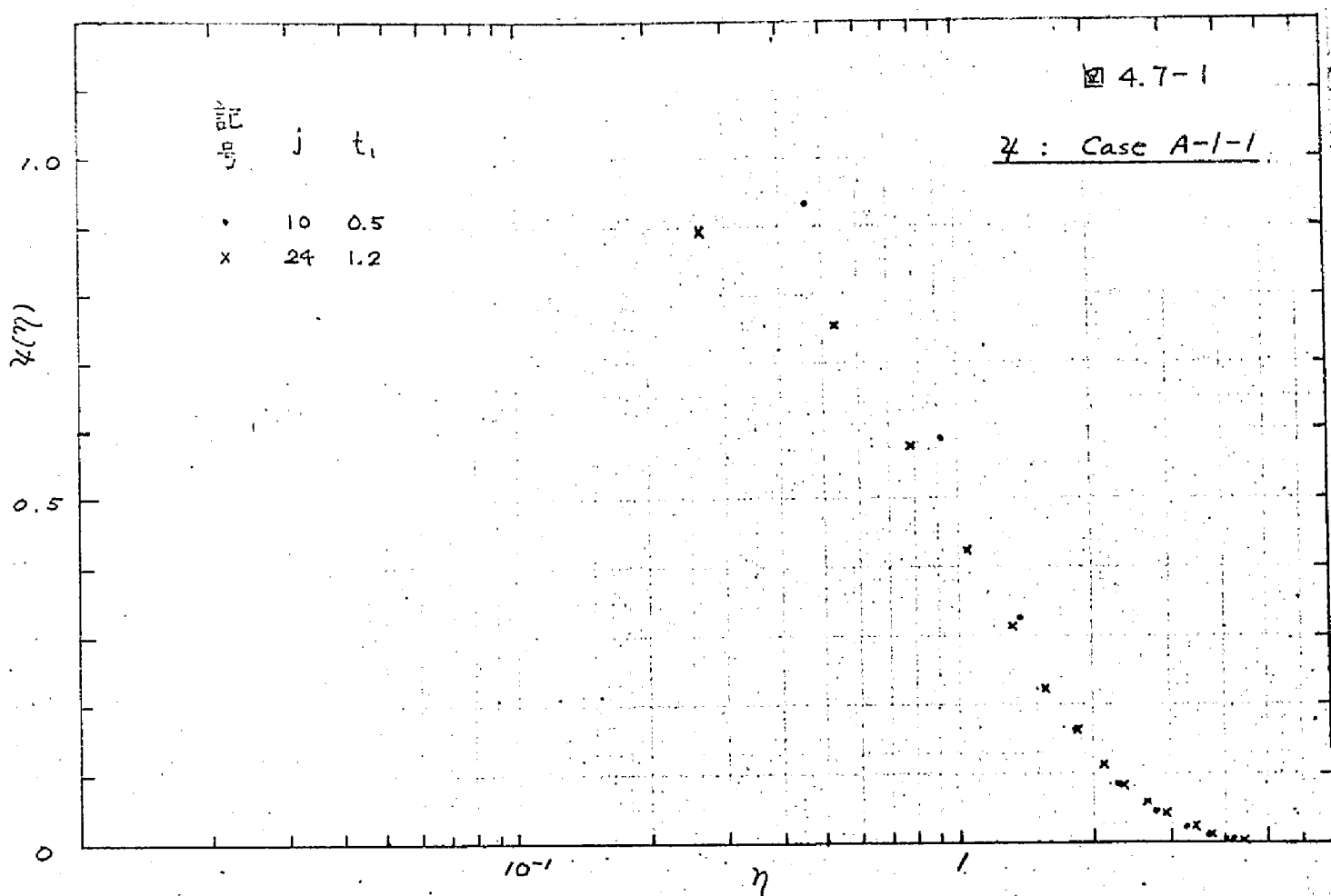


図 4.8 粒子の体積損失







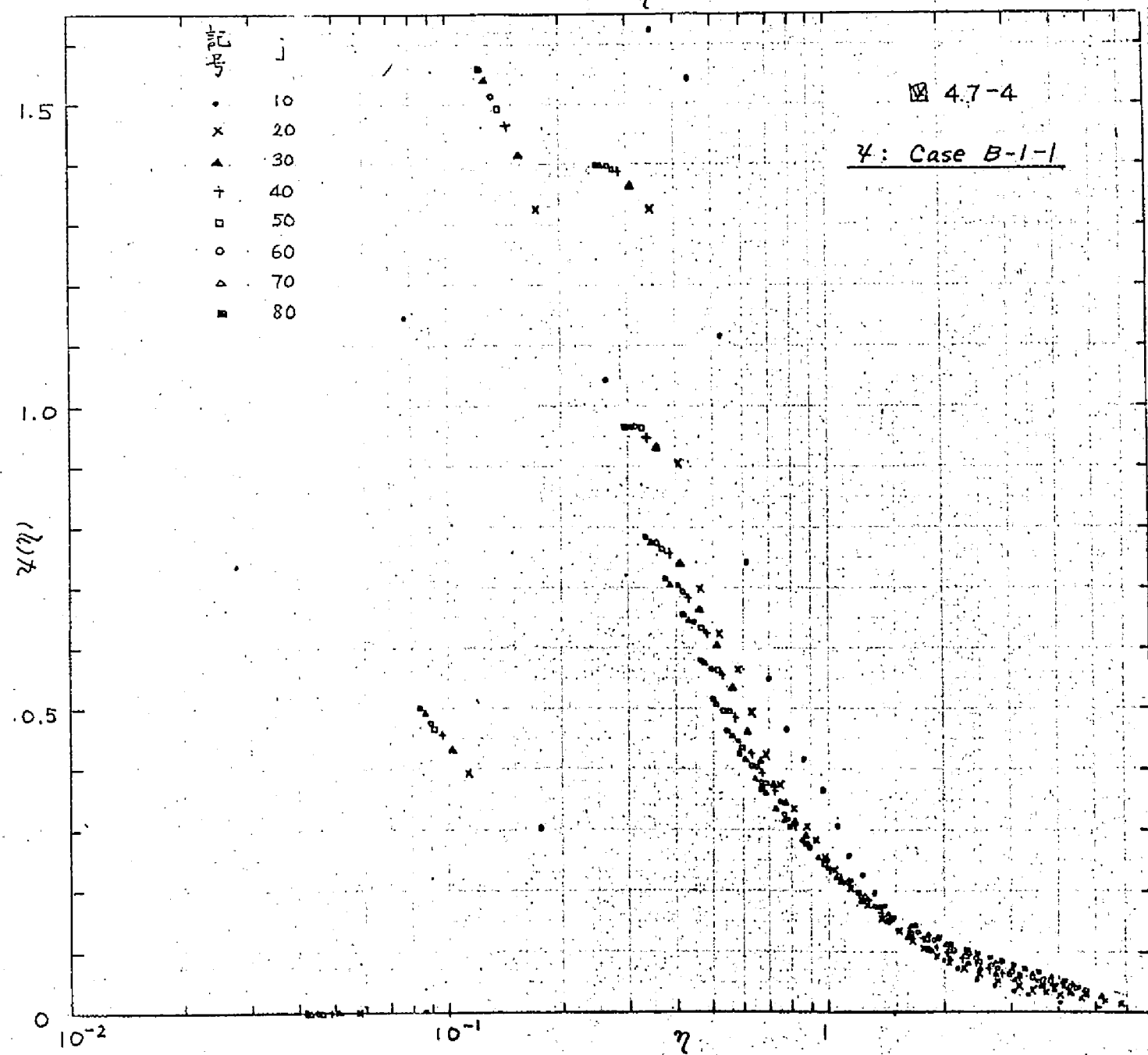
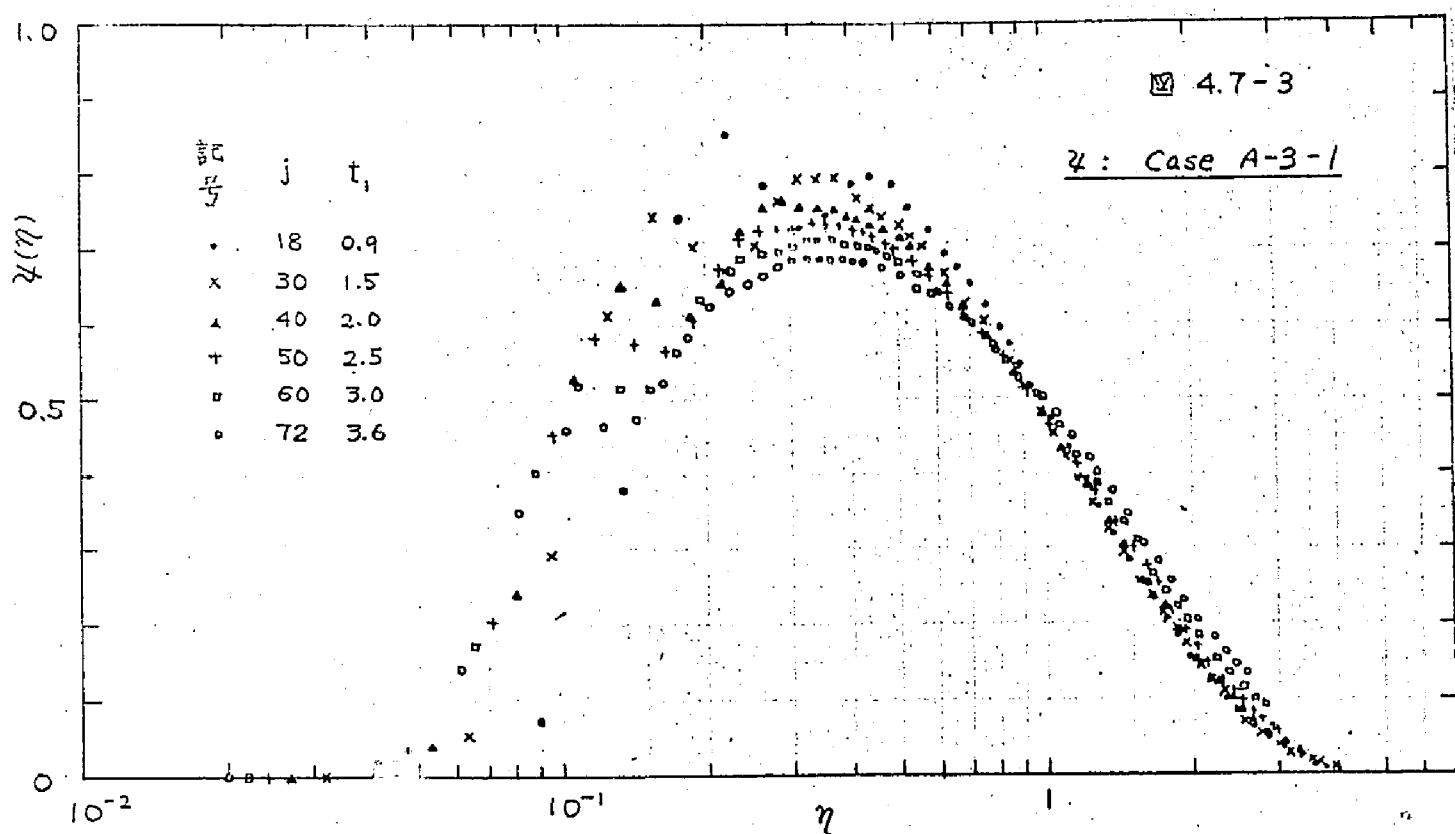


圖 4.7-5

η : Case B-2-1

記号 j

• 10
x 22

1.5

1.0

$(u)_{\eta}$

0.5

0

10^{-1}

η

圖 4.7-6

η : Case C-2-1

記号 j

• 10
x 30
△ 50
+ 68

1.5

1.0

$(u)_{\eta}$

0.5

0

10^{-1}

η

図 4.7-8

ψ : Case A-3-3

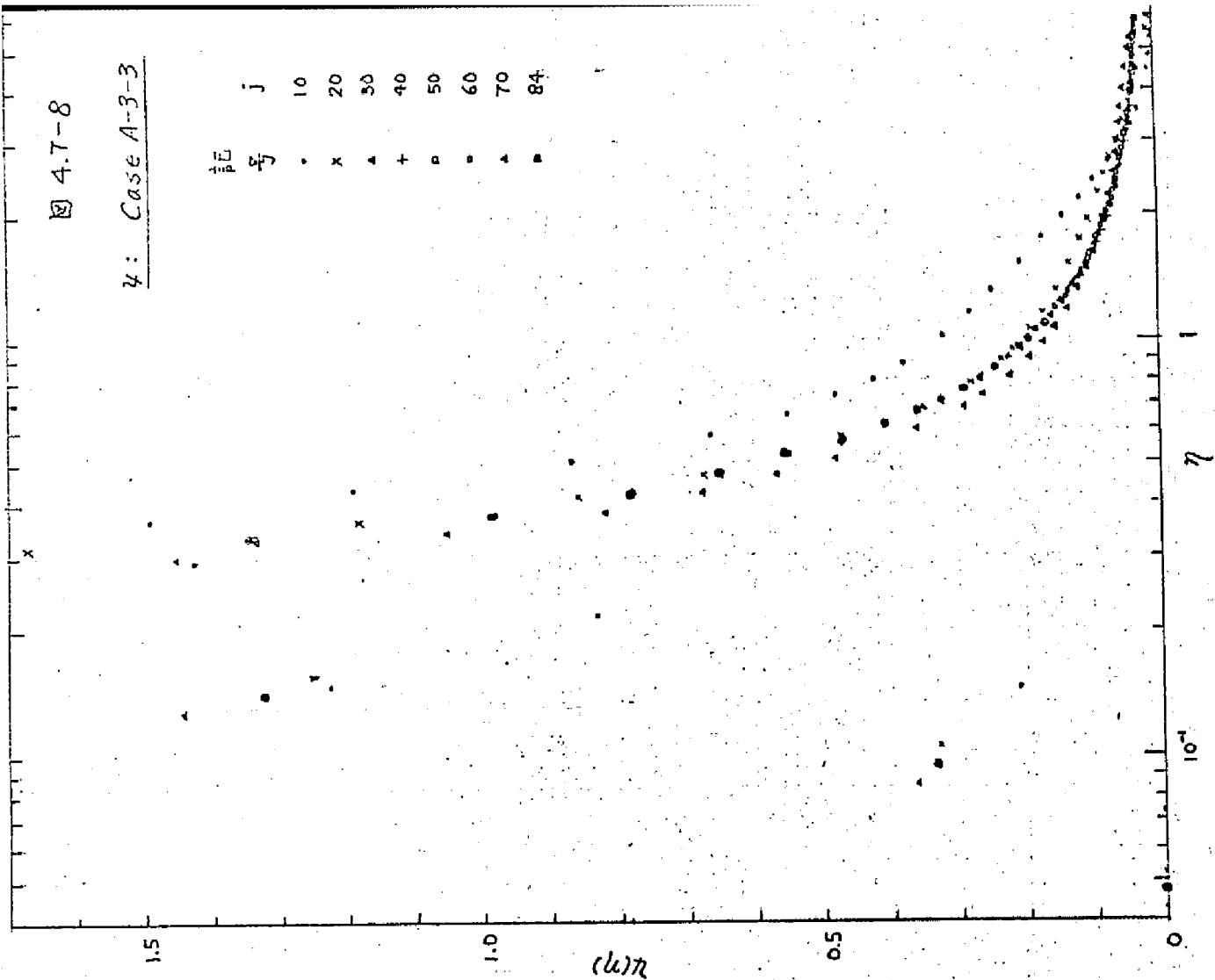


図 4.7-7

ψ : Case C-3-1

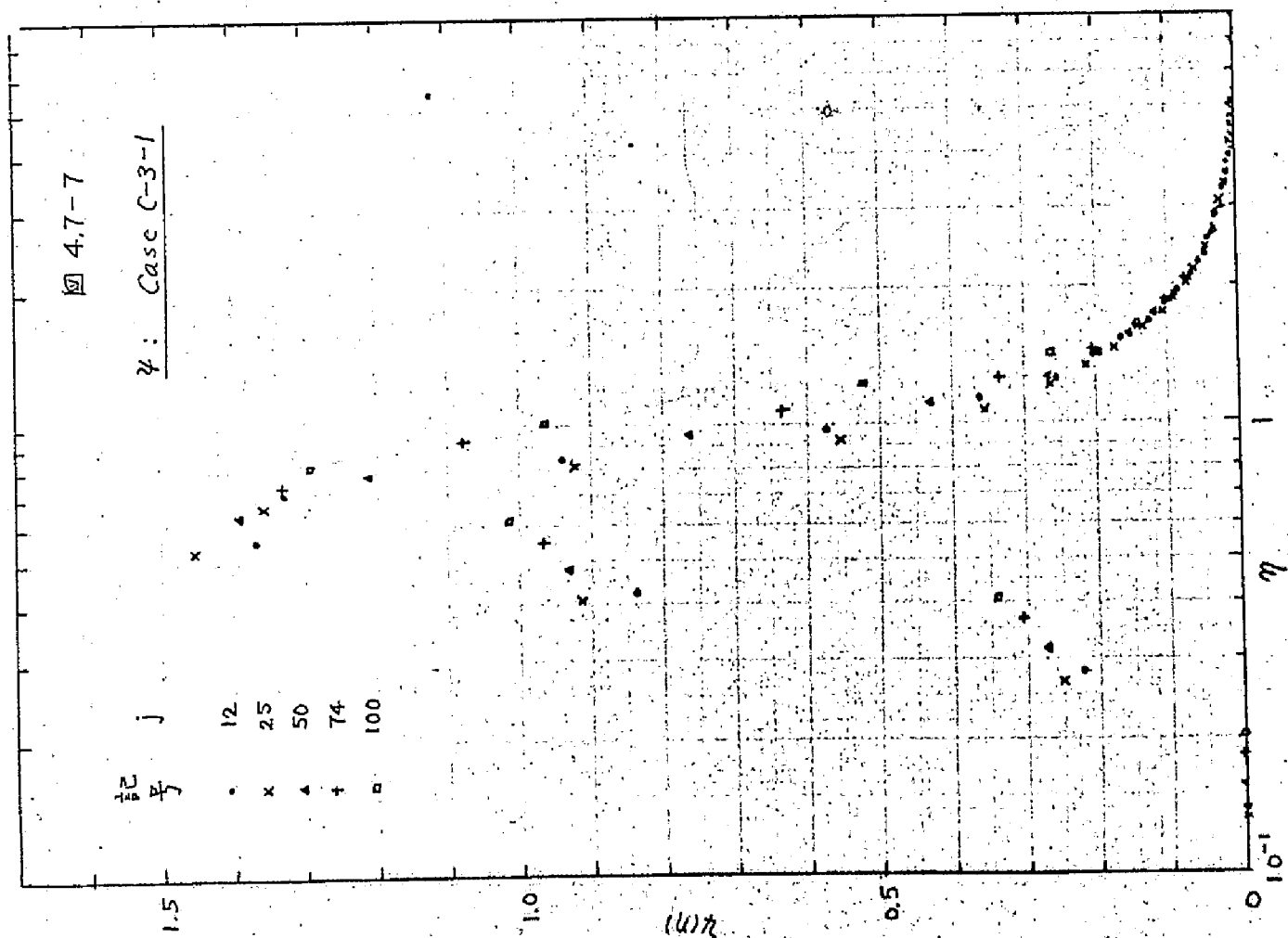


圖 4.7-9

η : 總括 (1)

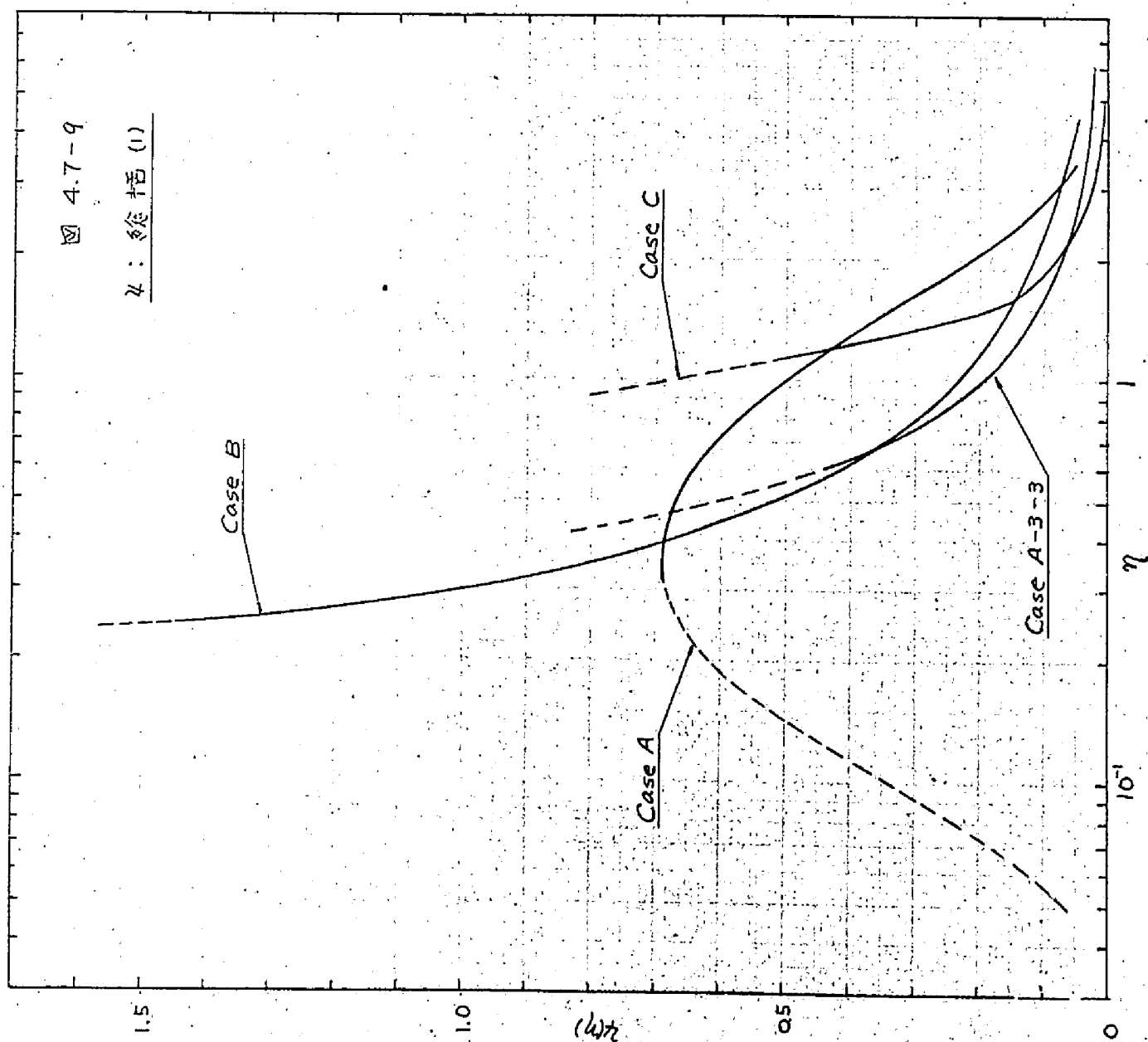


圖 4.7-10

η : 總括 (2)

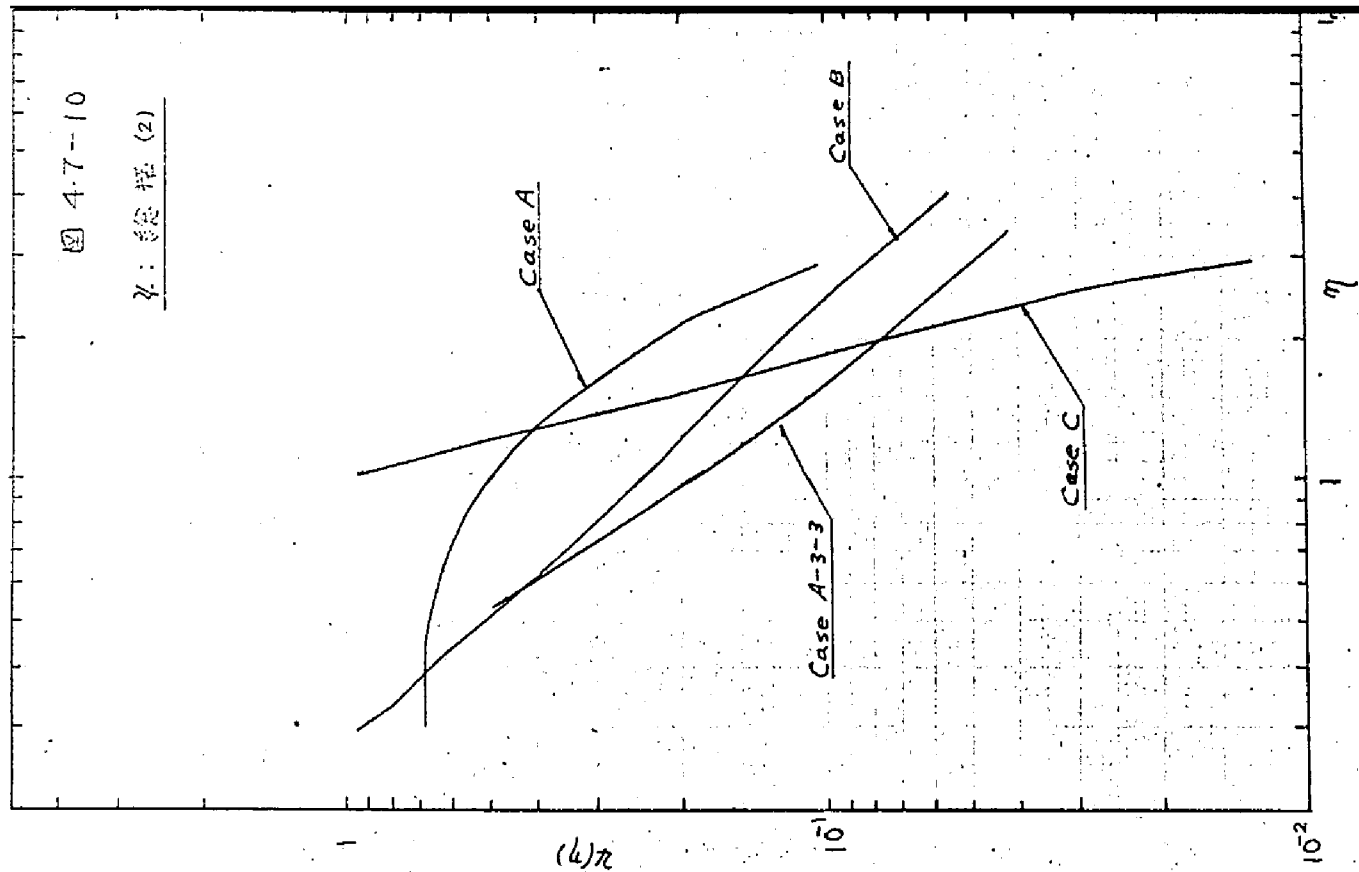
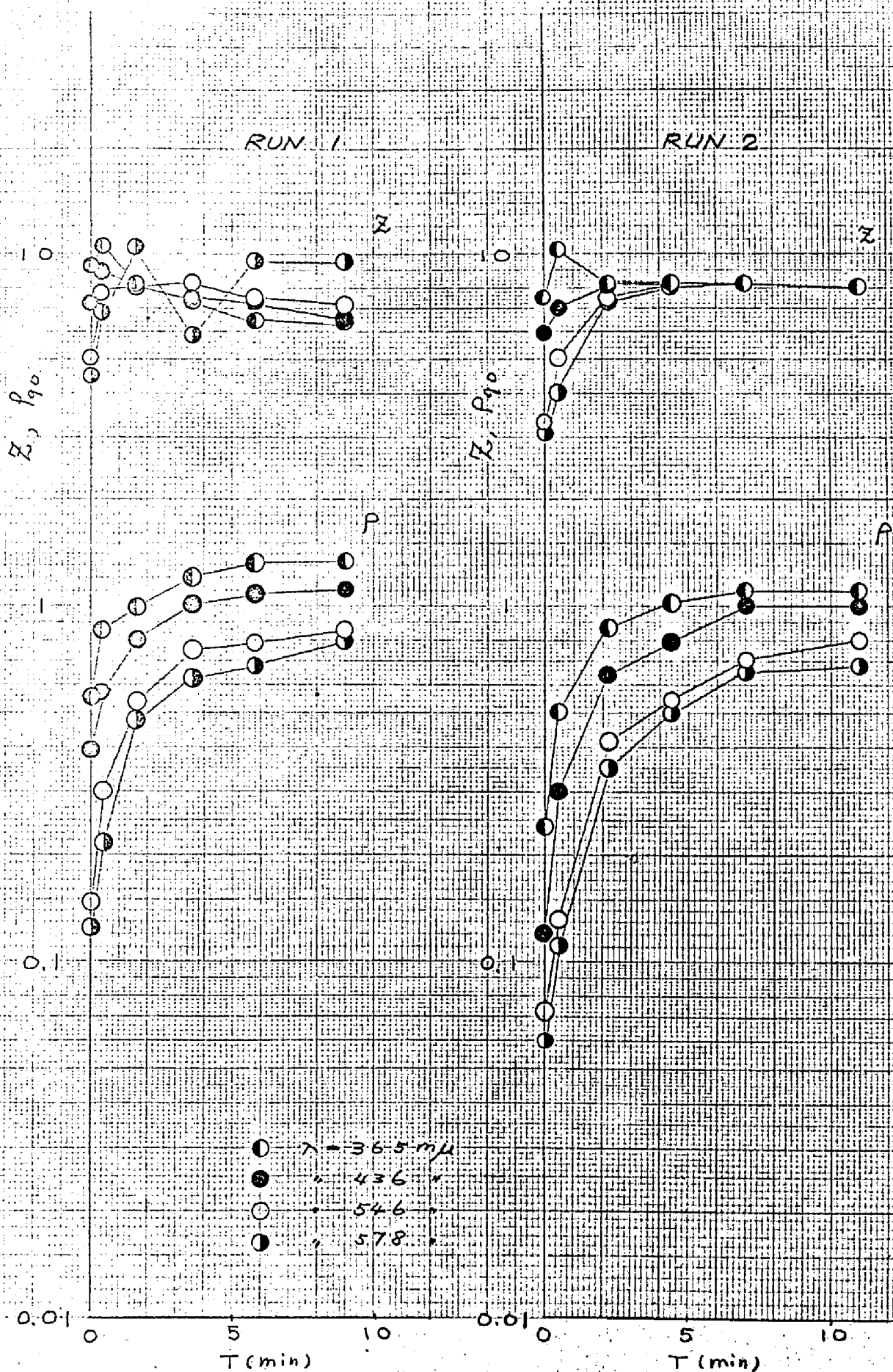


图 4.9-1 Z, ρ の時間的变化



4.9-2 Σ, ρ の時間的变化

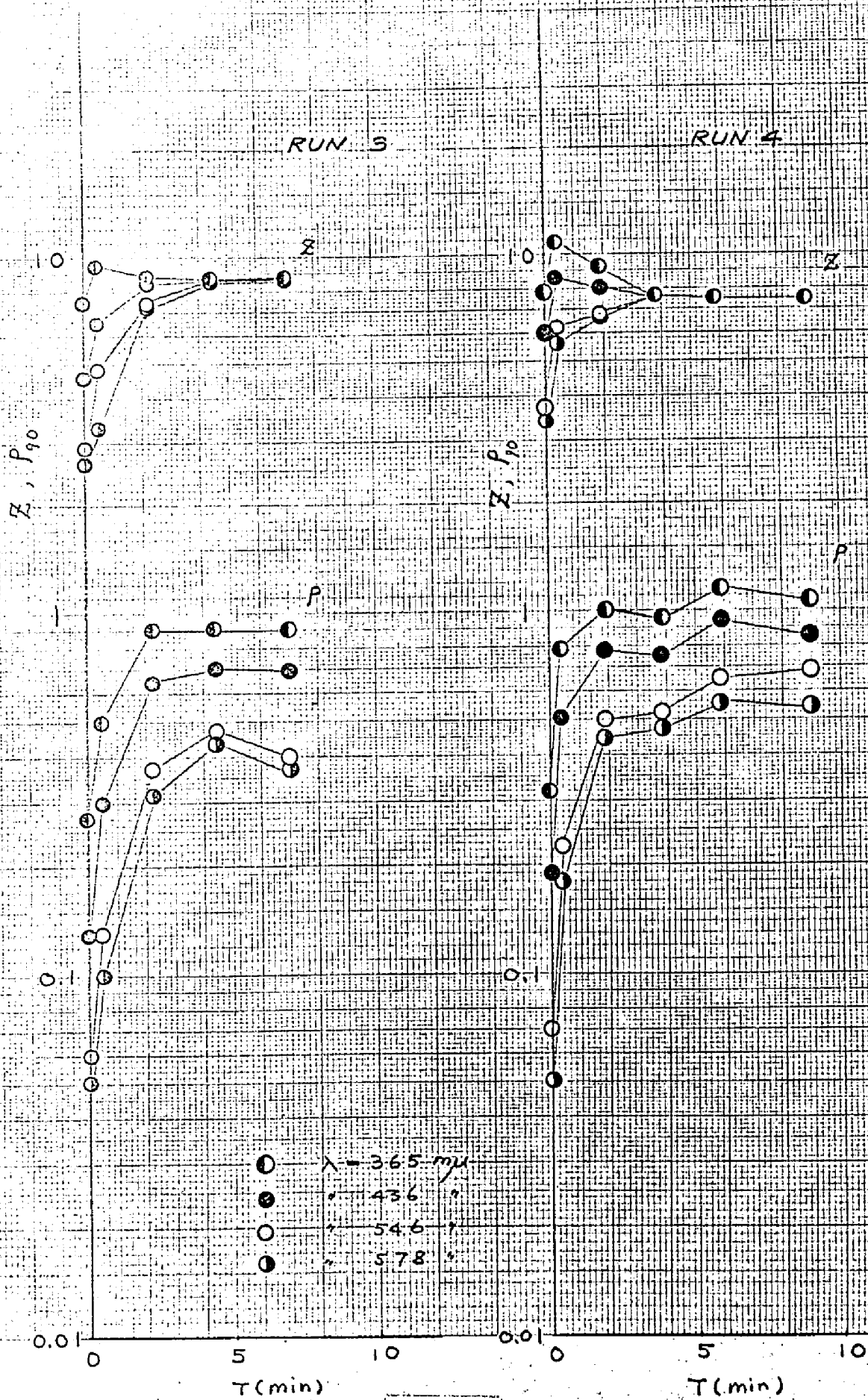
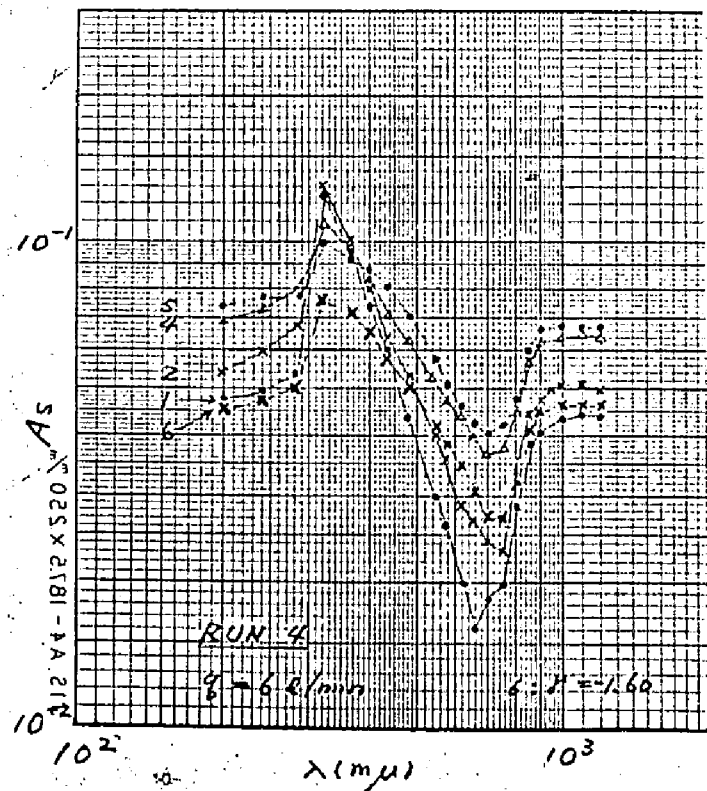
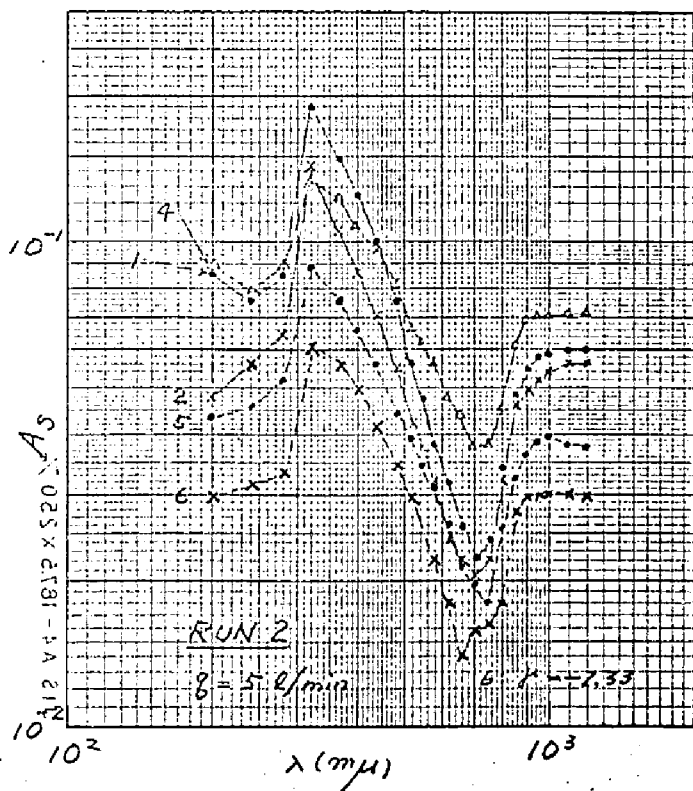
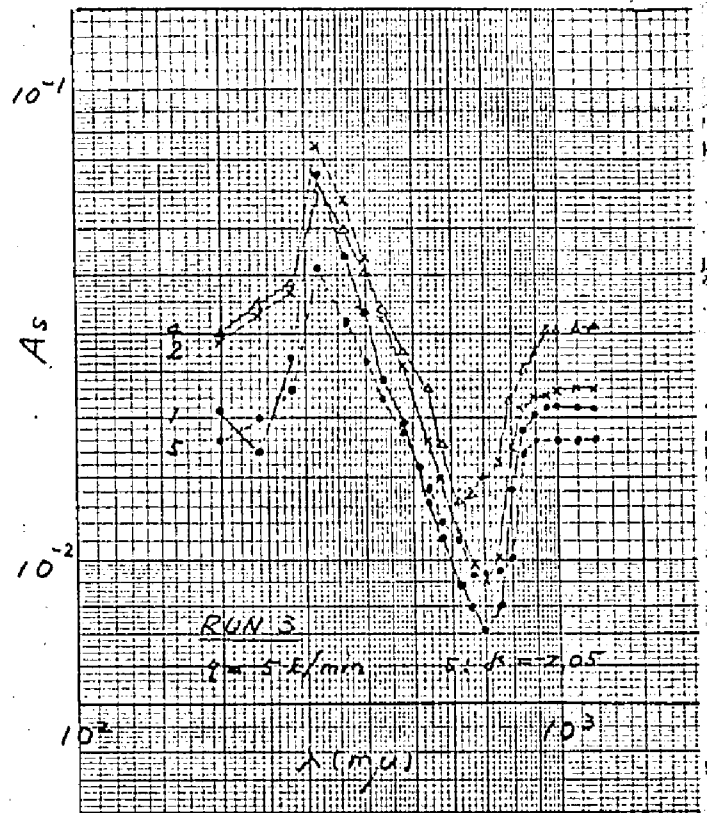
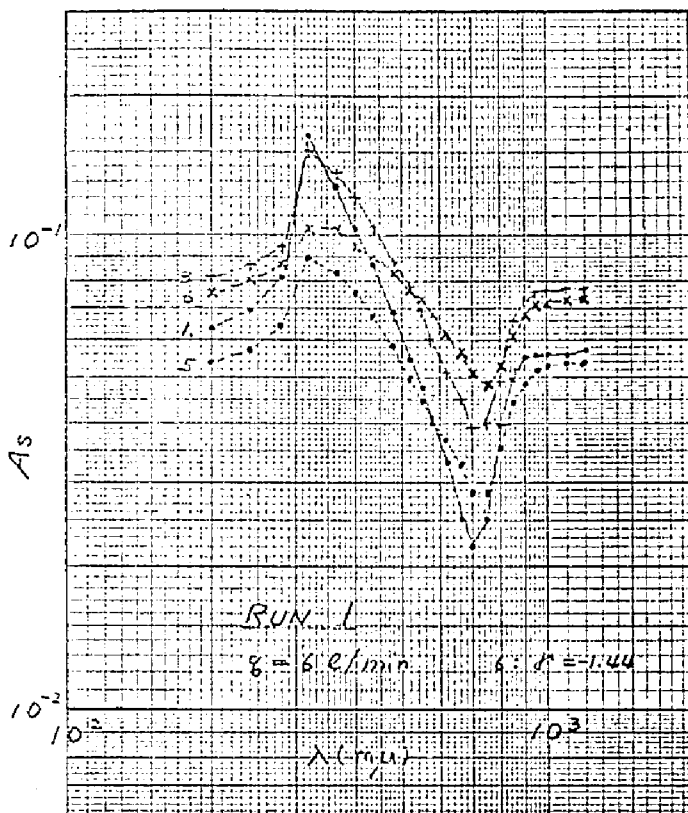


図 4.10 As スペクトルの時間的变化

1. —●— $Q=0$ 3. —+— $Q=11.1\ell$ 5. —•— $Q=35\ell$
 2. —x— $Q=2.2\ell$ 4. —△— $Q=22\ell$ 6. —*— $Q=55\ell$



V 結 論

本論文では、第Ⅰ章でエアロゾル粒子の基本的性質とその衛生工学的諸問題とについて概説し、本研究の意義と研究遂行に関する基本的態度とについて述べた。

第Ⅱ章においては、エアロゾルに関する実験的研究を行なうに当って、不可欠の問題である微小多分散粒子の粒度分布および粒子数濃度の決定を、偏光比、非対称度および散乱断面積測定によって行なうという方法を提案し、実験によってその適用性を検証した。

第Ⅲ章においては、ガスおよび微小エアロゾル粒子混合物のガス濃度、粒度分布、粒子数濃度、ガスの粒子への吸着量などを、拡散チューブ法を用いて測定するための基礎的数値を計算し、とくに、放射性ヨウ素ガスの金属フェームへの沈着実験を行ない、その沈着速度、飽和吸着量が、これまで考えられていたより以上に大きいことを明らかにした。

第Ⅳ章においては、微小エアロゾル粒子の粒度分布に関する一般的法則を明らかにするため、第Ⅰ期平衡分布と第Ⅱ期平衡分布との概念にもとづいて、種々の条件に対して、電子計算機による数値実験、実験および次元解析による検討を行ない、とくに、第Ⅱ期平衡分布については、これまでブラウン運動による凝集、あるいは速度勾配場での凝集について確認されていた平衡粒度分布と自己保存関数との存在が、乱流場や閉空系中で粒子の質量損失がある場合にも一般的になりつつあること、また、自己保存関数が終局的には平衡粒度分布関数と同じ形であることを明らかにした。なお、本章の結論については、今後多くの研究者により、さらに進んだ実験や数値計算によって補足され、より明確に検証されるであろうことを期待しておく。

さて、本論文でとりあげた多分散微小エアロゾル粒子の測定法やその粒度分布に関する基本的性質は、第Ⅰ章でも述べたように、エアロゾルを衛生工学的立場から取扱う場合、まず第一に解決されなければならない基礎的な研究の一つである。

たとえば、有害エアロゾル粒子の人体に対する危険度評価のためには、粒子が吸入されたとき、呼吸器のいかなる部分に、いかなる量が沈着し、また、これがいかなる速度で体内に取入れられ、排出されるかについての知見がえられなければならないが、これには、粒子の化学的組成が関連すると同時に、物理的にはその粒度が大きな影響を及ぼす。このことは、これまですでに多くの研究（たとえば、Drinker, P. and Hatch, T.: Industrial Dust, p. 89 (Mc Graw-Hill, 1954); Ⅲ, 9), p. 233) によって明らかにされているところである。いま、エアロゾル粒子の粒度分布が、粒径に関してそのほとんどの領域で $v^{-\beta}$ の形で表わされ、単粒子ごとの毒性がその質量に比例し、また、

吸入後、問題となる器官に達するまでの比率が f であるとすれば、その粒子の危険度は $fd^{-\beta}$ で表わされるが、こゝで、 β の値を、第 IV 章で明らかにしたように 1~3 とし、また、かりに f の値が粒径に関して一定であるとすれば、その危険度は微粒子側が大きいことになる。まして、これまでのいくつかの研究（たとえば前掲参考文献）にみられるように、 f の値が微小粒子側のある領域においていちじるしいとすれば、その危険度からみて、いわゆるサブミクロン粒子が有害エアロゾル粒子として、主たる問題とされなければならないことがわかる。もちろん、このことは、こゝで対象とするような微小粒子以外の大きい粒子に対する問題の重要性を軽視させるものではないが、一般に、微小粒子の工学的除去が、大粒子の除去に比して技術的・経済的に困難なこともあわせ考えると、少なくとも人体に対する危険度評価を問題にする限りにおいては、微小粒子に関する問題の重要性は否定できない。

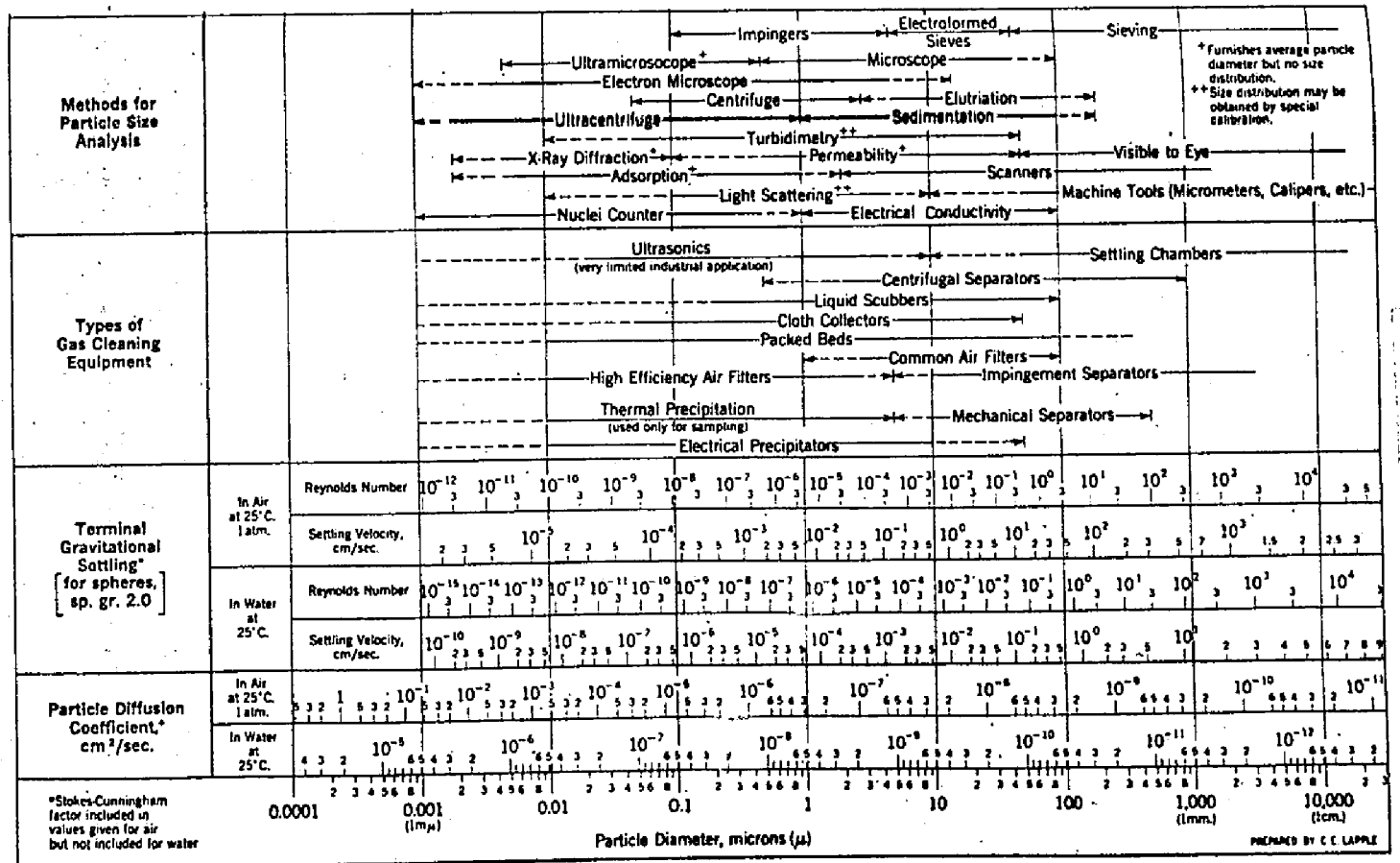
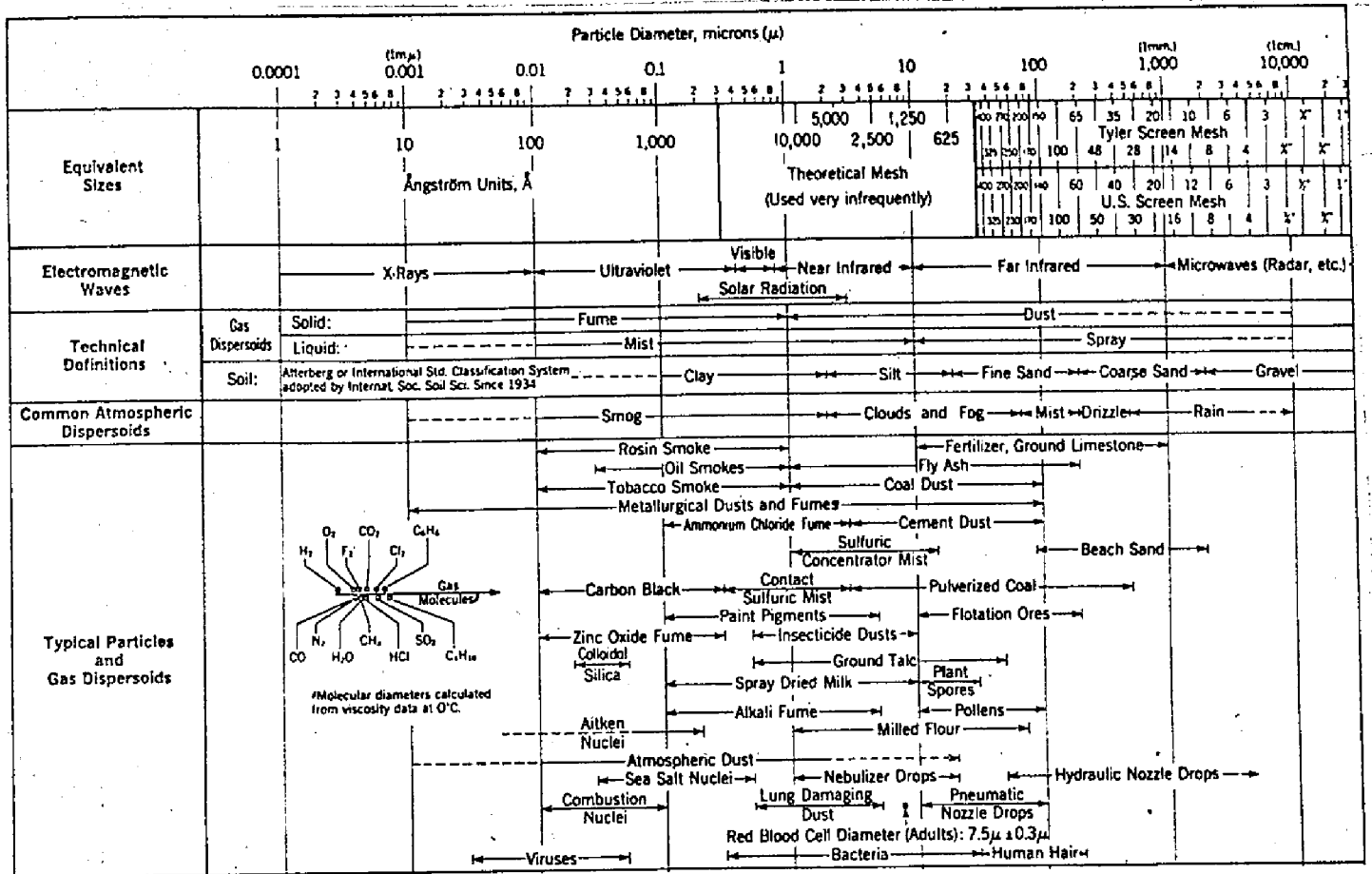
一方、これらの問題に関する研究の推進に対する一つの困難は、このような微小粒子の測定、とくにその粒度分布に関する効果的な測定法に欠けていたことにあり、粒子の危険度と粒度との関係についてのこれまでの多くの研究において、上述の定性的結論が明らかにされているにもかかわらず、その定量的評価——たとえば、 f 値と粒径との関係など——が必ずしも十分でないのは、これらの測定法や推算法に関する研究の立遅れが大きな原因となっていたものと考えられる。

本論文の内容は、上記の諸点に関して、その基礎的問題のごく一部を対象としたにすぎない。しかし、著者は本研究でえられた結果にもとづき、今後さらに工学的研究をも含めたこの種の問題の解決のための諸研究を続行していきたいと念願している。

最後に、本研究を行なうに当たり、終始御指導を賜った京都大学工学部衛生工学教室岩井重久教授に深謝する次第である。

付録 I-1 エアロソル粒子の諸性質

(P.A.F. White & S.E. Smith: High Efficiency Air Filtration より)



u (cm/sec)

u (cm/sec)

付録 1-2 重気沈降速度

空気 23°C, 1 atm

$$U = \frac{2(P - P_a)}{9\mu} g r^2 \left(1 + \frac{4}{3} \frac{r}{l}\right)$$

$$P = 1.0, \quad P_a = 1.20 \times 10^{-3}$$

$$\mu = 1.813 \times 10^{-4} \text{ (dyne-sec/cm}^2\text{)}$$

$$A = 0.265$$

$$l = 9.42 \times 10^{-2} \text{ (cm)}$$

$$g = 980 \text{ (cm/sec}^2\text{)}$$



(1 Å)
10⁻⁴

r(μ)

10⁻³



10⁻²

付録 I-3 フラジソン法による拡散係数の測定

$$D = \frac{RT}{4\pi FN} \left(\frac{1}{1 + \frac{A}{r}} + \frac{1}{1 + \frac{B}{r}} \right) e^{-\frac{C}{r}}$$

$$F = 8.317 \times 10^7 \text{ erg/mole}^\circ\text{K}$$

$$N = 6.025 \times 10^{23} \text{ (mole}^{-1}\text{)}$$

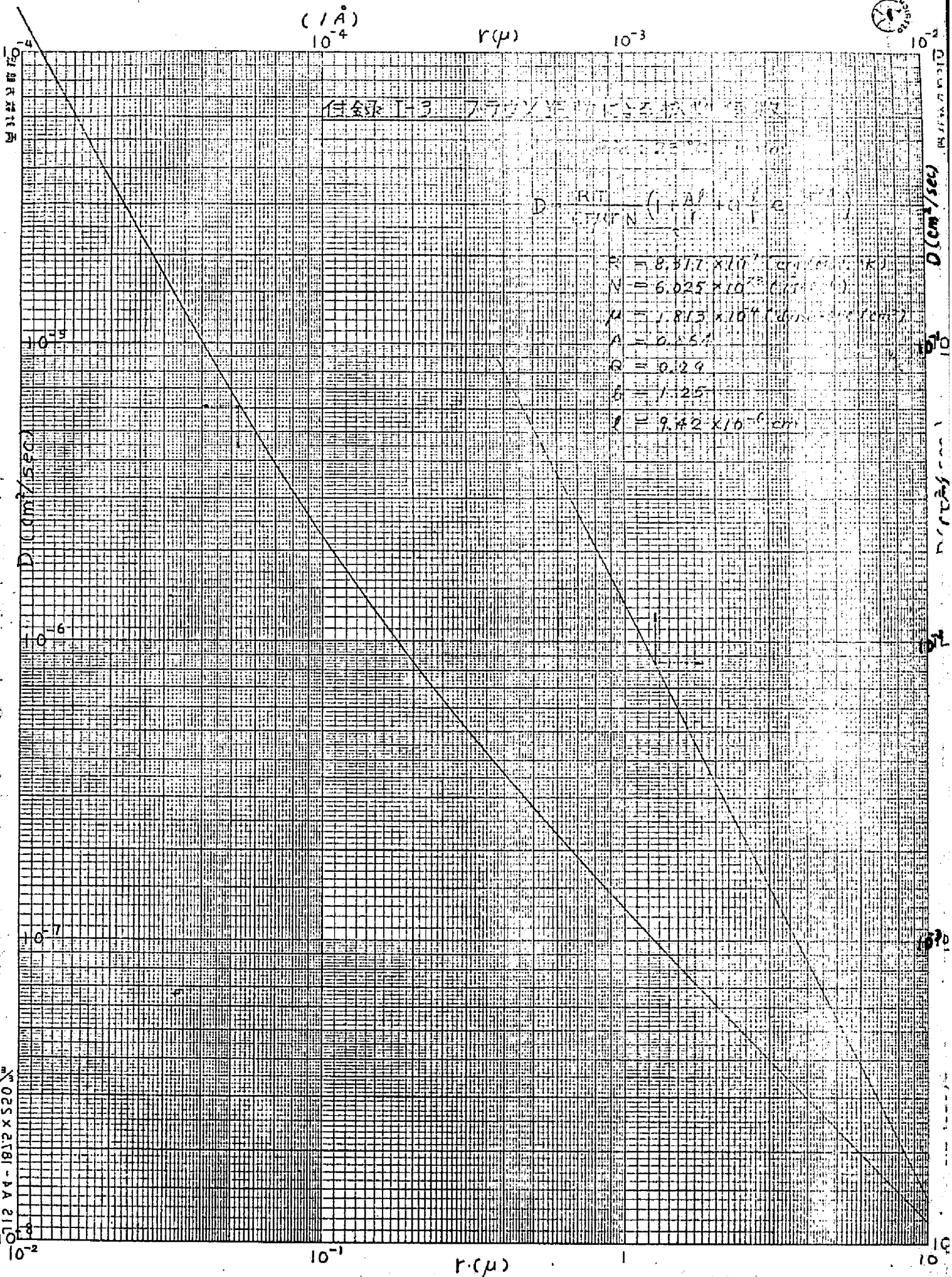
$$\mu = 1.813 \times 10^{-4} \text{ (g-mole}^{-1}\text{cm}^3\text{)}$$

$$A = 0.55$$

$$B = 0.29$$

$$C = 1.25$$

$$l = 9.42 \times 10^{-6} \text{ cm}$$





付録 I-4 スラッシュ運動による減衰定数

空気 23°C, 1 atm

$$K_0 = 8\pi D r$$

$$K = 8 K_0$$

$$\beta = \left\{ \frac{\pi l_B}{2\sqrt{2}r} + \frac{r}{r + \delta/2} \right\}$$

$$\delta = 2 \left\{ \frac{1}{6\eta l_B} \left\{ (2r + l_B)^2 - (4r^2 + l_B^2)^{3/2} \right\} - 2r \right\}$$

スラッシュ運動に対する減衰係数

l_B : 器の中心から自由表面までの距離

K_0, K (cm^2/sec)

